Prof. C. Oppenheimer

Grundriss der organischen Chemie

8. Auflage

Leipzig
Verlag von Georg Thieme.

Grundriß

der

organischen Chemie

von

Prof. Carl Oppenheimer
Dr. phil. et med. in Berlin

Achte Auflage

Leipzig 1912
Verlag von Georg Thieme

Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Druck von C. Grumbach in Leipzig.

Vorwort.

Einen Leitfaden der organischen Chemie der Öffentlichkeit zu übergeben, mag als ein überflüssiges Unternehmen erscheinen. Mit den größeren Lehrbüchern kann und soll dies Büchlein auch nicht in Wettbewerb treten.

Doch der Verfasser weiß, wie schwer es im allgemeinen Anfängern wird, sich in das vermeintlich so schwierige und unübersichtliche Gebiet der organischen Chemie hineinzuarbeiten. Ein ungeheures Chaos von unaussprechlichen Namen und verwickelten Formeln, so steht es vor ihm. Die harte und lange Arbeit, die meist nötig ist, um sich in diesem Labyrinth zurechtzufinden, möchte der Verfasser dem Lernenden ersparen, indem er ihm den Faden in die Hand gibt, der hindurchleitet; denn es gibt kein klareres und folgerichtiger aufgebautes Lehrgebäude — das der Mathematik vielleicht ausgenommen — als die organische Chemie. Und wie ein Schleier fällt es dem Lernenden von den Augen, sobald er die wenigen einfachen Grundgesetze kennen und anwenden gelernt hat. Dann sind die Namen und Formeln keine Hieroglyphen mehr für ihn, sondern sie sprechen eine klare und deutliche Sprache! Nur der aber, der diese Sprache zu verstehen gelernt hat, ist befähigt, mühelos weiter vorzudringen.

Man kann keine organische Chemie lernen, wenn auch noch so wenig Tatsächliches verlangt wird, ehe man nicht den Aufbau, den genetischen Zusammenhang, den Geist des ganzen Lehrgebäudes begriffen hat. Der Chemiker, der von vornherein auf größere Lehrbücher angewiesen ist, findet wohl in einigen, in den einleitenden Kapiteln die absolut notwendige allgemeine Grundlage; derjenige aber, dem die Chemie Nebenfach ist, der darauf verzichten muß, nach großen Lehr-

büchern zu arbeiten, der Mediziner, der Pharmazeut, der wissenschaftliche Landwirt, sie werden vergebens in den kleinen Leitfäden, die sie benutzen, diese so notwendige allgemeine Grundlage suchen.

Sie werden hier von vornherein mit einem Tatsachenmaterial belastet, das, nur halb verstanden, ihnen ungeheure Schwierigkeiten macht und, schließlich mechanisch auswendig gelernt, ihrem Wissensschatz nur notdürftig einverleibt ist. Dem, hoffe ich, soll dieses Büchlein abhelfen. Zum ersten Male ist hier der Versuch gemacht, die allgemeinen Grundgesetze, die in den großen Lehrbüchern zwischen dem Tatsachenmaterial sozusagen eingesprengt sind, herauszuheben, sie in ihrer Gesamtheit und in ihrer genetischen Verbindung darzustellen. So wird, wie ich hoffe, der Lernende das Skelett unserer Wissenschaft leichter verstehen und mit geringerer Mühe die Einzeltatsachen einordnen können, als wenn er gezwungen ist, umgekehrt aus den Tatsachen das Knochengerüst herauszuschälen. Dieser „Osteologie" ist der „Allgemeine Teil" gewidmet. Dann erst folgt im speziellen Teil das für die obengenannten Berufszweige notwendige tatsächliche Material.

Doch nicht bloß diese Kreise werden nach des Verfassers Hoffnung das Heftchen mit Vorteil benutzen können; der Lehrer, der z. B. an den Realschulen seinen Schülern einen Einblick in das Gebiet der organischen Chemie gewähren will, möge es ihnen in die Hand geben; die Gebildeten, welche sich für die organische Chemie interessieren, mögen hier ein bequemes Orientierungsmittel finden.

Das Bestehende in seinem Werden zu erkennen, ist jetzt der oberste Grundsatz der Naturwissenschaft. Ich glaube, daß auch die organische Chemie am schnellsten und leichtesten in ihrer Entwicklung verstanden werden kann. Und hier noch mehr als in anderen Disziplinen ist verstehen fast gleichbedeutend mit wissen.

Berlin, Mai 1895.

Der Verfasser.

Vorwort zur achten Auflage.

Der ständig gleichbleibende Erfolg des kleinen Werkes macht es mir zur angenehmen Pflicht, an seinem Grundprinzip festzuhalten. Auch in dieser Auflage sind nur wieder einige neuere Fortschritte, sowie einige biologisch wichtige Dinge mehr berücksichtigt worden.

Berlin, Oktober 1912.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichnis.

Einleitung.

§ 1.

Als gegen das Ende des achtzehnten Jahrhunderts der Name „Organische Chemie" in die Wissenschaft eingeführt wurde, verstand man darunter die Chemie der Stoffwechselprodukte von Tieren und Pflanzen, im Gegensatz zu der Chemie der anorganischen Materie, der Mineralchemie. Es gehörten damals dazu alle kohlenstoffhaltigen Substanzen, die zurzeit bekannt waren (mit Ausnahme der Kohlensäure, des Kohlenoxyds und des Schwefelkohlenstoffs). Da aber die Verbindungen des Kohlenstoffs viel zahlreicher sind als die der übrigen Elemente und viele gemeinsame Eigentümlichkeiten zeigen, blieb der alte Name und die gesonderte Behandlung aus Gründen der Bequemlichkeit noch bestehen, als Wöhler die Theorie von der Sonderstellung der „organischen" Materie durch seine Harnstoffsynthese aus „anorganischen" Stoffen (1828) umgestürzt hatte; er wird auch jetzt noch angewandt, wo wir eine ungemein große Anzahl Kohlenstoffverbindungen kennen, die mit Organismen nichts zu tun haben.

Organische Chemie bedeutet jetzt nicht mehr und nicht weniger als **Chemie der Kohlenstoffverbindungen.**

Kohlenstoff enthalten also alle die Körper, die wir heute zur organischen Chemie rechnen. Daneben sind die wichtigsten Bestandteile:

Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff;

ferner, minder wichtig:

Chlor, Brom, Jod, Schwefel usw.

Es gibt im übrigen kaum ein Element, das man nicht in „organische" Verbindungen hat einführen können.

§ 2.

Nachweis der Bestandteile:

Den Kohlenstoff kann man meist durch Erhitzen auf dem Platinblech nachweisen: die Substanz „verkohlt". Zum exakten Nachweis glüht man die Substanz in einem Röhrchen mit Kupferoxyd; die entstehende Kohlensäure wird in Barytwasser geleitet, wo sie einen weißen Niederschlag von Bariumcarbonat erzeugt.

Stickstoff. Man schmelzt die Substanz mit einem Stückchen Kalium, zieht mit Wasser aus und kocht mit Eisenvitriol, wobei die Flüssigkeit alkalisch sein muß. Dadurch bildet sich bei Anwesenheit von Stickstoff gelbes Blutlaugensalz, das dann bei Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure eine Blaufärbung von Berliner Blau (S. 73) ergibt. (Lassaignesche Probe.)

Eine andere Probe auf N, die jedoch nur für eine beschränkte Zahl N-haltiger Substanzen gilt, ist das Erhitzen mit Natronkalk (Mischung von Ätznatron mit Kalk). Es entsteht Geruch nach Ammoniak.

Schwefel. Man schmelzt mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, zieht die Schmelze mit schwacher HCl aus und weist die entstandene H_2SO_4 durch $BaCl_2$ nach.

Halogene. Man glüht mit Ätzkalk, löst dann in HNO_3 und prüft mit $AgNO_3$ auf Cl, Br u. J.

Oder: Man schmelzt die Substanz mit HNO_3 und $AgNO_3$ in ein Rohr ein und erhitzt auf 150—250°, dabei verbindet sich unter völliger Zerstörung der Substanz alles Halogen mit dem Silber.

Zum Nachweis der übrigen Elemente wird die Substanz völlig „verascht", d. h. bis zur Zerstörung der

organischen Substanz geglüht, und dann der Rückstand nach den Methoden der qualitativen Analyse untersucht.

Zur Identifizierung organischer Substanzen pflegt man noch mindestens den Schmelzpunkt (Smp.) und Siedepunkt (Kp.) anzugeben. Ersteren bestimmt man, indem man eine kleine Menge der feingepulverten Substanz in ein Kapillarröhrchen bringt, an einem Thermometer befestigt, und beides in eine Flüssigkeit hängt, die allmählich erwärmt wird.

Zur Bestimmung des Kp. hängt man ein Thermometer in einen Kolben, der halb mit der Flüssigkeit gefüllt ist, so daß nur der Dampf das Th. umspült.



Smp.



Kp.

Zur quantitativen Bestimmung der in einer Verbindung vorhandenen Elemente dient die Elementaranalyse. Kohlenstoff und Wasserstoff werden dadurch bestimmt, daß man eine gewogene Menge der Substanz (0,1—0,2 g) im Luft- oder Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd im langen Glasrohr glüht. Dabei verbrennt C zu Kohlendioxyd, das man durch Kalilauge bindet; H zu H_2O, das man durch Chlorcalcium absorbieren läßt. Stickstoff entweicht beim Glühen der Substanz mit Kupferoxyd als solcher; er wird als Gas aufgefangen und gemessen. (Bei der Bestimmung des Stickstoffs wird statt Luft CO_2 durch das Rohr geleitet.) Eine für viele Zwecke sehr wichtige Stickstoffbestimmung ist die nach Kjeldahl. Sie beruht darauf, daß der Stickstoff fast aller organischer Verbindungen durch Kochen mit konz. H_2SO_4 in Ammonsulfat übergeführt wird. Beim Destillieren mit KOH entweicht dann das Ammoniak und wird in titrierter H_2SO_4 aufgefangen

und so maßanalytisch bestimmt. Die Methode wird bei physiologischen Analysen (Harn, Nahrungsmittel) fast ausschließlich benutzt. Auch die Aufschließung mit einem Gemisch von konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 (Neumannsche Methode) wird namentlich in der physiologischen Analyse viel benutzt, besonders zur Bestimmung von Phosphor, Eisen, Calcium. Zur quantitativen Bestimmung der Halogene dienen die gleichen Methoden wie zur qualitativen Erkennung.

Eine direkte Bestimmungsmethode für Sauerstoff gibt es nicht; die Sauerstoffmenge ergibt sich aus der Differenz gegen 100 %.

§ 3.

Nehmen wir nun den Fall, wir hätten bei der Analyse einer Substanz die Prozentzahlen

$$\begin{aligned} C &= 40{,}00\,\% \\ H &= 6{,}67\,\% \\ O &= 53{,}33\,\% \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

gefunden. Wir wollen aus diesen Prozentzahlen die Verhältniszahlen der Atome C:H:O finden, d. h. wieviel Atome C, wieviel Atome H, wieviel Atome O das Molekül enthält. Da die Prozentzahlen das Produkt aus Zahl und Gewicht der Atome darstellen, müssen wir sie zu diesem Zweck durch die Atomgewichtszahlen dividieren. Dadurch erst bekommen wir für die Formel der Substanz brauchbare Werte. Atomgewicht von C ist = 12, von H = 1, von O = 16. Dividieren wir also, so erhalten wir ein Verhältnis

$$C : H : O = 3{,}33 : 6{,}67 : 3{,}33$$

das heißt ein Verhältnis, das sich durch die Formel

$$CH_2O$$

ausdrücken läßt; doch damit ist noch nicht die wirkliche Anzahl der Atome im Molekül gegeben, denn

dieses Verhältnis wird auch ausgedrückt durch die Formeln, die das Vielfache der ersten sind:

$$C_2H_4O_2,\ C_{16}H_{32}O_{16}$$ [1], usw.

Die Elementaranalyse an sich ist also kein Mittel, um die wirkliche Zusammensetzung einer Substanz zu ermitteln. Man braucht noch eine andere Feststellung, um die Anzahl der Atome im Molekül: die Molekulargröße zu bestimmen. Dazu bestimmt man das Molekulargewicht, indem man die Substanz in gasförmigem Zustande wägt (Gasdichte- oder Dampfdichtebestimmung). Man findet dann das Gewicht des Dampfes, bezogen auf das gleiche Volum Wasserstoff, also das spezifische Gewicht des Dampfes.

Da nun alle Gase nach dem Avogadroschen Gesetz gleich viel Moleküle im gleichen Volumen enthalten, so folgt daraus, daß, wenn ein Liter eines Gases 30mal so viel wiegt, wie ein Liter Wasserstoff, auch jedes Molekül dieses Gases 30mal so viel wiegen muß, wie ein Molekül Wasserstoff. Das Atomgewicht des Wasserstoffes ist = 1, das Molekül Wasserstoff enthält zwei Atome, wiegt also „2". Also hat ein Gas, das 30mal so viel wiegt, wie Wasserstoff, mithin die Gasdichte 30 hat, das Molekulargewicht 60. Hat man nun für diese Substanz vorher durch die Elementaranalyse die prozentualische Formel $(CH_2O)x$ gefunden, so ergibt sich für die Substanz die wirkliche Formel:

$$C_2H_4O_2,\ \text{denn}\ \begin{array}{r} C_2 = 24 \\ H_4 = \ \ 4 \\ O_2 = 32 \\ \hline 60 \end{array}$$

Andere Methoden der Molekulargewichtsbestimmung bei Körpern, die sich nicht vergasen lassen, bei denen Gasdichte-

[1] Solche Verbindungen, die ein gleiches Atomverhältnis, aber eine vielfache Molekulargröße haben, sind den andern polymer.

bestimmungen also ausgeschlossen sind, sind z. B. die Messung der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Lösungen (kryoskopische Methode); sie beruht darauf, daß eine gleiche Anzahl von Molekülen eines gelösten Stoffes in demselben Medium stets die gleiche Erniedrigung des Gefrierpunktes bewirkt; die gleiche Menge in Grammen also um so mehr, je kleiner ihre Molekulargröße ist. Man setzt also eine bekannte Menge zu, stellt den Gefrierpunkt fest und kann daraus das Molekulargewicht berechnen. Auf einem ganz analogen Verhalten beruht die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckerniedrigung, die sich in einer Erhöhung des Siedepunktes dokumentiert. Die kryoskopische Methode wird auch vielfach zu physiologischen Zwecken in der Untersuchung von Körperflüssigkeiten (Blutserum, Harn) angewendet, um über die Konzentration der darin enthaltenen Stoffe gewisse Aufschlüsse zu erhalten.

Wir haben also die Möglichkeit, für die meisten Körper eine Formel aufstellen zu können, welche die Anzahl der einzelnen Atome im Molekül angibt, die sog. empirische Formel. Doch das genügt noch nicht. Schon lange hat man Körper von gleicher empirischer Formel entdeckt, die trotzdem verschiedene chemische Natur besitzen. So haben z. B. der gewöhnliche Äthylalkohol und der Dimethyläther, völlig verschiedene Körper, beide die empirische Formel

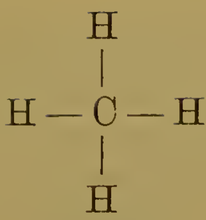
$$C_2H_6O.$$

Solche Körper, die bei gleicher empirischer (oder Brutto-) **Formel doch verschieden sind, heißen isomer.**

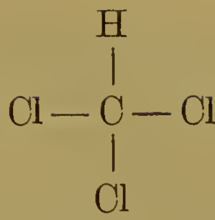
Derartige Verschiedenheiten müssen also ihren Grund haben in Verschiedenheiten im Bau, in der Struktur des Moleküls. Man hat nun Mittel und Wege gefunden, um diesen feineren Bau der Moleküle zu untersuchen: Struktur- oder Konstitutionsformeln aufzustellen.

§ 4.

Der Kohlenstoff ist vierwertig, es kann sich also ein Kohlenstoffatom mit vier einwertigen Atomen verbinden, z. B.:



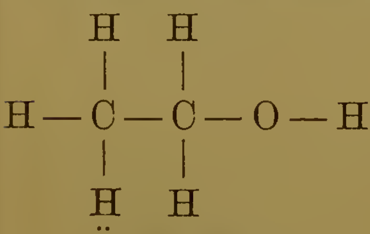
Methan



Chloroform

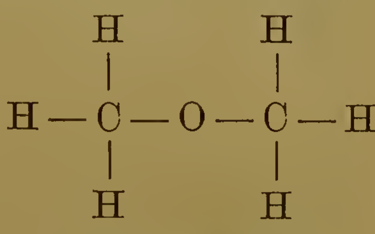
Diese Formeln sind die **Strukturformeln** im Gegensatz zu den empirischen oder Bruttoformeln CH_4 bzw. $CHCl_3$.

Ihren eigentlichen Wert erlangen die Strukturformeln aber erst dann, wenn es sich um Verbindungen handelt, bei denen die empirische Formel keinen Aufschluß mehr über die Art der Bindung der Atome geben kann, mit andern Worten, wenn die Existenz von Isomeren möglich ist. Betrachten wir z. B. einen Körper C_2H_6O, so sehen wir, daß in ihm die Atome in verschiedener Weise miteinander verbunden sein können, je nachdem die beiden C-Atome direkt oder durch Vermittlung des Sauerstoffs aneinander gebunden sind:



Äthylalkohol

und



Dimethyläther
oder Methyläther

Diese ausführlichen Formeln sind jedoch unübersichtlich und umständlich zu handhaben. Man kann sie deshalb abkürzen, indem man diejenigen Gruppen, über deren Struktur kein Zweifel besteht, in zusammengezogener Form schreibt. Da z. B. die Schreibung CH_3- über die Bindung der Wasserstoffatome keinen Zweifel zuläßt, schreibt man den Äthylalkohol $CH_3 \cdot CH_2OH$ oder noch kürzer C_2H_5OH, den Methyläther $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2O$.

Solche abgekürzten Strukturformeln nennt man Konstitutionsformeln oder rationelle Formeln.

Diese Formeln haben vor den Bruttoformeln folgenden Vorzug: Sie bringen nicht nur die Zusammensetzung eines Körpers zum Ausdruck, sondern sie geben auch ein Bild für sein chemisches Verhalten. So sieht man z. B., daß die Strukturformel des Äthylalkohols die Hydroxylgruppe -OH enthält. Dementsprechend gibt der Äthylalkohol (und ebenso alle andern Alkohole) die meisten Reaktionen der diese Gruppe enthaltenden Körper, die wir aus der anorganischen Chemie kennen. Beispielsweise verbindet sich der Alkohol mit Säuren unter Austritt von Wasser zu sog. Estern, ganz ebenso wie die Basen Salze geben:

$$2C_2H_5OH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2 \cdot SO_4 + 2H_2O.$$
$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2 \cdot SO_4 + 2H_2O.$$

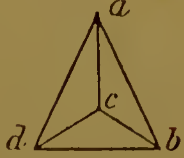
Hieraus ergibt sich nun auch, worauf die in § 3 erwähnte Methode beruht, um die Struktur einer Verbindung aufzuklären: Es ist der Rückschluß vom chemischen Verhalten auf das Vorhandensein einzelner Atomgruppen im Molekül, deren Aneinanderreihung dann das Gesamtbild der Konstitution ergibt.

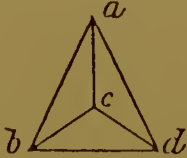
§ 5.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch Körper von gleicher Struktur unter Umständen verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben, daß also auch die Strukturformeln nicht zur Erklärung aller Unterschiede zwischen organischen Verbindungen ausreichen. Schon Pasteur fand in den vier verschiedenen Weinsäuren Körper von nachweislich gleicher Struktur und verschiedenen Eigenschaften. Es haben nämlich zwei dieser Weinsäuren die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes um einen gewissen Betrag zu drehen, und zwar jede um den gleichen Betrag nach rechts bzw. nach links. Die beiden anderen Weinsäuren zeigen diese Erscheinung nicht, doch läßt sich die eine von ihnen in zwei Bestandteile teilen, die

sich als die erst erwähnten **„optisch aktiven“** Weinsäuren erweisen. Die letzte Weinsäure endlich ist weder optisch aktiv, noch läßt sie sich mit irgendwelchen Mitteln in optisch aktive Komponenten spalten. — Derartige Fälle sind jetzt sehr zahlreich bekannt.

Da man zu ihrer Erklärung die gegenseitige Bindung der Atome — die ja bei allen die gleiche ist — nicht mehr heranziehen kann, führt man die Unterschiede auf die räumliche Lagerung der Atome zurück. Van t'Hoff und le Bel stellten gleichzeitig die sogenannte stereochemische Theorie auf. Nach ihr liegen die Valenzen eines Kohlenstoffatoms in den Richtungen der Achsen eines regelmäßigen Tetraeders, in dessen Zentrum das Kohlenstoffatom selbst sich befindet. Dies ist die gleichmäßigste Art der Verteilung der Valenzrichtungen im Raume, denn jede von diesen bildet mit jeder der 3 andern den gleichen Winkel. Alle optisch aktiven Körper enthalten nun mindestens ein Atom, welches mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist. Durch ein Molekül, welches ein solches **„asymmetrisches Atom“** enthält, kann man keine Symmetriebene legen, während dies stets möglich ist, wenn zwei oder mehr der vier Valenzen durch gleiche Atome oder Radikale abgesättigt sind. Bei Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom ist also die Reihenfolge der 4 Atome am Kohlenstoffatom nicht gleichgültig, vielmehr lassen sich zwei Formeln aufstellen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht zur Deckung bringen lassen.





Die Verbindungen, denen diese Formeln entsprechen, sind „stereomer“, sie sind chemisch identisch, drehen aber die Ebene des polarisierten Lichtes in entgegengesetzten Richtungen.

Mit der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome steigt sehr rasch die Zahl der Stereomeren. Bei mehr als einem asymmetrischen Atom sind aber auch Verbindungen möglich, deren Formeln sich nicht mehr wie Bild und Spiegelbild verhalten, diese unterscheiden sich dann nicht nur in optischer Hinsicht, sondern auch in ihren andern physikalischen, zum Teil auch chemischen Eigenschaften. So kennt man z. B. eine ganze Anzahl von untereinander verschiedenen Zuckern von gleicher Konstitution, deren Formeln sich nur durch verschiedene räumliche Anordnung, durch ihre **„Konfiguration“**, unterscheiden.

Das asymmetrische Atom braucht nicht immer ein Kohlenstoffatom zu sein. So hat man z. B. optisch aktive Verbindungen dargestellt, die ein asymmetrisches Schwefel- bzw. Selen- oder Zinnatom enthalten. Auch vom fünfwertigen Stickstoff sind optisch aktive Abkömmlinge bekannt.

Eine andere sehr wichtige Art der Stereomerie beruht auf folgender Ursache: Man kennt eine große Anzahl organischer Verbindungen, in denen man Kohlenstoffatome annehmen muß, die sich gegenseitig mit mehr als einer Valenz binden. So entstehen die sog. doppelten oder Äthylen- und die dreifachen oder Acetylenbindungen. Als Konsequenz der Tetraedertheorie muß man nun annehmen, daß zwei einfach miteinander verbundene Kohlenstoffatome sich mit einer Spitze berühren, während doppelt gebundene mit einer Kante, dreifach gebundene mit einer ganzen Fläche aneinander geheftet sind.

Man nimmt nun ferner an, daß bei einfacher Bindung die Tetraeder um ihre gemeinsame Achse rotieren; bei doppelter Bindung (Kantenbindung) ist dies natürlich nicht mehr möglich. Man sieht nun leicht ein, daß nach Aufhören der Rotation (durch Doppelbindung) sich 2 Stellungen fixieren können,

$$\begin{array}{c} a - c - b \\ \| \\ b - c - a \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} a - c - b \\ \| \\ a - c - b \end{array}$$

Die erstere ist die axialsymmetrische oder **„anti“**-Form, die letztere die plansymmetrische oder **„syn“**-Form. Die beiden Verbindungen, die diesen Stellungen entsprechen, sind ebenfalls stereomer. Löst man die doppelte Bindung, so tritt Rotation ein, die Verschiedenheit der Stellungen verschwindet: Beide Stereomeren geben nach Aufhebung der Doppelbindung dasselbe Produkt. (§ 75.) Ganz ähnliche Stereomerien finden sich bei Körpern, die an Stickstoff doppelt gebundene Gruppen enthalten.

Allgemeiner Teil.

§ 6.

Der weitaus größte Teil der Verbindungen des Kohlenstoffs leitet sich von zwei Grundstoffen her:

1. dem **Methan** oder Grubengas CH_4,
2. dem **Benzol** C_6H_6.

Die Verbindungen, die sich vom Methan ableiten, heißen die Körper der **aliphatischen** oder **Fettreihe**; die anderen die der **aromatischen** (zyklischen) Reihe. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden liegt darin, daß die Benzolderivate alle einen ringförmigen Komplex von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, den Benzolkern (§ 32), während die aliphatischen Körper offene Ketten enthalten.

§ 7.

Man könnte nun annehmen, daß die ungeheure Mannigfaltigkeit der organischen Substanzen einer großen Zahl von Gesetzen bedürfte, um ihre Entstehung in Kategorien zu bringen. Dem ist aber nicht so.

Alle organischen Reaktionen (mit verschwindenden Ausnahmen) folgen 5 Grundgesetzen, und diese sind: Substitution, Oxydation, Reduktion, Addition, Subtraktion.

1. **Substitution** ist der wechselseitige Austausch gleichwertiger Atome oder Atomgruppen, sog. Radikale[1]). Das einwertige Wasser-

[1]) Unter Radikal verstehen wir eine Atomgruppe, die noch eine oder mehrere Valenzen frei hat und durch diese Valenzen

stoffatom kann ersetzt werden durch das gleichfalls einwertige Chlor-, Natrium-, Silberatom, durch das einwertige Radikal $—NH_2$, —OH usw.; das zweiwertige Sauerstoffatom durch das gleichfalls zweiwertige Schwefelatom oder zwei einwertige usw. usw.

2. **Oxydation** ist die Entziehung von Wasserstoff oder Zuführung von Sauerstoff.

3. **Reduktion** ist umgekehrt: Zuführung von Wasserstoff oder Entziehung von Sauerstoff.

4. Unter **Addition** kann man mehrere verwandte Reaktionen zusammenfassen:

a) die eigentliche Addition von Atomen an ein Molekül kann natürlich nur dann erfolgen, wenn dieses Molekül ungesättigt ist, d. h. doppelte Bindungen enthält. Denn an ein gesättigtes Molekül kann man nichts mehr anfügen. Dagegen löst man doppelte Bindungen häufig durch Addition namentlich von Wasser und den Halogenen (Cl, Br, J), z. B. beim Äthylen:

$$\begin{matrix} CH_2 & & Br & & CH_2Br \\ \| & + & | & = & | \\ CH_2 & & Br & & CH_2Br. \end{matrix}$$

b) Viel wichtiger ist die Addition unter Sprengung des Moleküls, die **Hydrolyse.** Sie beruht meistens auf einer **Einführung von Wasser** unter Bildung von mindestens zwei neuen Produkten, den hydrolytischen Spaltprodukten. Durch Prozesse dieser Art werden kompliziertere Stoffe unter Aufnahme der Elemente des Wassers in einfachere aufgespalten. Es geschieht dies durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren, resp. Alkalien, die energischer wirken,

---

wie ein einfaches Atom sich mit anderen Radikalen oder Atomen verbindet. So ist z. B. das Radikal — O · H, das Hydroxyl, einwertig, indem der zweiwertige Sauerstoff noch eine Valenz frei hat, so ist ferner — N : H_2, die sog. Aminogruppe, einwertig, dagegen = N · H, die Iminogruppe, natürlich zweiwertig usw.

sowie durch Wirkung von Fermenten (s. § 103). Solche Vorgänge spielen bei der Spaltung von Stärke und von Eiweißkörpern eine wichtige Rolle. Der einfachste Fall einer hydrolytischen Spaltung ist die Verseifung eines Säureesters, der dabei in Säure und Alkohol zerfällt.

$$\underset{\text{Essigsäureäthylester}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3CO[OH]} + \underset{\text{Äthylalkohol.}}{C_2H_5O[H]}$$

Bei ringförmigen Körpern, z. B. Säureanhydriden, kann die Verseifung auch ohne Sprengung des Moleküls vor sich gehen, d. h. das Verseifungsprodukt sind nicht zwei, sondern ein Körper. Hierbei wird nur der Ring gesprengt.

$$\underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid}}{\left.\begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CO \end{array}\right> O} + H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{\begin{array}{l} CH_2\cdot COOH \\ | \\ CH_2\cdot COOH \end{array}}$$

Indessen können auch kompliziertere Spaltprozesse mit der Aufspaltung eines Ringes in mehrere Bruchstücke einhergehen.

5. **Subtraktion** ist wieder die Umkehrung der Addition. Auch hier hat man zwei Unterabteilungen:

a) Die eigentliche Subtraktion innerhalb des Moleküls führt fast stets zu ungesättigten Verbindungen, da sie ja der Addition reziprok ist, die nur bei ungesättigten Verbindungen ausführbar ist.

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{CH_3CH_2OH} - H_2O = \underset{\text{Äthylen.}}{CH_2:CH_2}$$

Doch gibt es auch Fälle einfacher Abspaltung ohne Bildung ungesättigter Verbindungen. Z. B. läßt sich aus manchen Carbonsäuren einfach CO_2 abspalten.

$$X\cdot COOH = XH + CO_2.$$

b) Auch hier ist die der hydrolytischen Spaltung reziproke Reaktion, die **Kondensation**, viel wich-

tiger. Sie vereinigt mehrere Moleküle zu einem einzigen, meist unter Wasseraustritt.

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot COH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COOH} =$$

$$(O) \qquad (H_2)$$

$$\underset{\text{Zimtsäure}}{C_6H_5CH : CH \cdot COOH} + H_2O$$

Die Kondensation kann auch innerhalb des Moleküls stattfinden, dann tritt eine Ringbildung auf.

$$\underset{\text{Phtalsäure.}}{C_6H_4 < {COOH \atop COOH}} - H_2O = \underset{\text{Phtalsäureanhydrid.}}{C_6H_4 < {CO \atop CO} > O}$$

Ringbildungen können aber auch unter Zusammentritt mehrerer Moleküle erfolgen.

§ 8.

Wir wollen nun an der Hand der so gewonnenen Gesetze den Aufbau und den Zusammenhang der organischen Chemie verfolgen und wenden uns zunächst zu den Verbindungen, die man als

Aliphatische Reihe

bezeichnet.

Einfache Substitutionsprodukte des Methans.

Das Methan (CH_4) hat vier gleichartige Wasserstoffatome, die alle nach der Reihe substituierbar sind. Nehmen wir nun vorläufig den Komplex, das Radikal CH_3 (Methyl) als unangreifbar an, so haben wir einen Körper von der Formel $CH_3 \cdot H$, den Methylwasserstoff. Könnten wir in dieser Formel dieses einzelstehende H-Atom durch Cl ersetzen, so hätten wir CH_3Cl, Methylchlorid oder Chlor-

methan[1]). Ebenso könnten wir dann andere einwertige Radikale einführen. In der Tat kann man durch die Einwirkung der Halogene, speziell Chlor, auf Methan die entsprechenden Halogenide des Methans erhalten, während es sonst gegen alle Eingriffe Widerstand leistet. Die einzige Quelle also für Synthesen aus dem Methan bilden die Halogenide, z. B.:

$$CH_3H + Cl_2 = CH_3Cl + HCl.$$

Aus dem Methylchlorid muß man also theoretisch die ganze aliphatische Reihe entwickeln. Man könnte auch experimentell aus dem Methan auf diese Weise sämtliche Verbindungen darstellen. Dazu gehört vor allem, daß es möglich sein muß, **neue Kohlenstoffatome** in das Methan einzuführen, da ja die meisten Verbindungen mehr als ein C-Atom enthalten.

§ 9.

Dies ist nun in der Tat theoretisch und praktisch möglich. Man kann zunächst in dem Methylchlorid CH_3Cl das einwertige Atom Cl durch das einwertige Radikal Methyl ersetzen. Dadurch erhält man einen neuen Kohlenwasserstoff: das **Äthan** $CH_3 \cdot CH_3 = C_2H_6$, das nun wiederum mit Chlor das **Äthylchlorid** C_2H_5Cl liefert.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, immer neue Kohlenwasserstoffreste aneinander zu ketten, und man erhält so eine theoretisch unbegrenzte Reihe von Körpern von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}. Diese Körper unterscheiden sich immer um je CH_2.

Eine solche Reihe von Verbindungen nennt man eine homologe Reihe. Diese Reihe C_nH_{2n+2} ist die homologe Reihe der **Grenzkohlenwasserstoffe** oder

[1]) Anm. Das Wort „chlorid" deutet in der organischen Chemie stets auf Addition, daher Methylchlorid: Methyl $CH_3 + Cl$, dagegen Chlormethan, d. h. Substitutionsprodukt des Methans, analog Methylamin oder Aminomethan, CH_3NH_2.

Paraffine.[1]) Alle geben mit Chlor Chloride von der Formel $C_nH_{2n+1}Cl$.

Da sich nun alle diese Körper sehr gleichartig verhalten, so hat man dem Typus dieses Kohlenwasserstoffrestes C_nH_{2n+1} den Namen **Alkyl** gegeben und schreibt einfach R, wenn es nicht darauf ankommt, welcher Kohlenwasserstoff in Frage kommt. Will man also ganz allgemein ein Alkylchlorid bezeichnen, so schreibt man RCl.

Alle Alkylchloride haben nun folgende Eigenschaften. Sie geben:

Mit **Wasser** (oder wasserübertragenden Substanzen, z. B. verdünnten Alkalien): **Alkohole.**

$$RCl + H_2O = ROH + HCl.$$

Mit KSH die den Alkoholen in jeder Beziehung entsprechenden Thioalkohole oder Merkaptane,

$$CH_3Cl + KSH = CH_3SH + KCl,$$

die sich von den Alkoholen durch Ersatz des O-Atomes durch S unterscheiden.

Mit **Ammoniak**: die **Amine.**

$$RCl + NH_3 = RNH_2 + HCl.$$

Mit Cyankalium: die Alkylcyanide oder Nitrile.

$$RCl + KCN = RCN + KCl.$$

§ 10.

Amine.

Die Alkylamine leiten sich entweder von den Grenzkohlenwasserstoffen resp. deren Halogeniden ab durch Ersatz des Cl durch NH_2:

$$RCl + NH_3 = RNH_2 + HCl$$

oder vom Ammoniak durch Ersatz eines H durch Alkyl, was auf dasselbe herauskommt.

Sie werden dargestellt aus Alkylchlorid und Ammoniak.

---

[1]) Von parum affinis, wenig verwandt, weil sie außerordentlich wenig reaktionsfähig sind.

Durch salpetrige Säure gehen sie in die Alkohole über:

$$RNH_2 + NOOH = ROH + H_2O + N_2.$$

Mit Chloroform und Kalilauge geben sie die übelriechenden Isonitrile von der allgemeinen Formel R—N⋮C, die sich vom fünfwertigen N ableiten, oder nach einer nicht allgemein angenommenen Theorie vom zweiwertigen C und dann die Formel R—N:C haben.

§ 11.

Cyanide.

Die Cyanide oder Nitrile leiten sich vom Alkylchlorid durch Ersatz des Cl durch CN ab.

$$RCl + KCN = RCN + KCl.$$

Sie sind leicht in die **Carbonsäuren** überführbar, indem sie durch Wasseraufnahme zunächst in die Säureamide, dann in die Säuren selbst übergehen.

$$\underset{\text{Cyanid}}{RC⋮N} + H_2O = \underset{\text{Säureamid}}{RC\Big\langle{O \atop NH_2}}$$

$$\underset{\text{(Verseifung)}}{RC\Big\langle{O \atop NH_2}} + H_2O = \underset{\text{Säure.}}{RC\Big\langle{O \atop OH}} + NH_3$$

Man nennt nun diese Körperklasse entweder nach den Kohlenwasserstoffen mit der Endung „cyanid" z. B. „Methyl-", „Äthyl-", „Butylcyanid", oder mit der Endung „Nitril" nach den Säuren, in die sie übergehen. So ist Propylcyanid, C_3H_7CN, das beim Verseifen in Buttersäure C_3H_7COOH übergeht, dasselbe wie Butyronitril. Methylcyanid CH_3CN, das Essigsäure gibt, ist Azetonitril. Blausäure HCN, die beim Verseifen in Ameisensäure HCOOH übergeht, ist also deren Nitril, und das Cyangas $(CN)_2$ das Nitril der Oxalsäure $(COOH)_2$, da immer einfach dem CN des Nitrils das COOH der zu-

gehörigen Säure entspricht. Durch Umkehrung der Reaktion sind die Nitrile mittels Wasserabspaltung aus den Säureamiden darstellbar.

§ 12.

Alkohole.

Die Alkohole sind charakterisiert durch die allen zukommende Gruppe —OH. Alle Alkohole enthalten dieses Radikal —OH, und jeder Körper, der die Gruppe —OH enthält, ist im weitesten Sinne ein Alkohol. Da wir jetzt nur von Körpern mit einem Substituenten, von den Monoderivaten der Grenzkohlenwasserstoffe sprechen, so können wir den Alkoholen, die jetzt besprochen werden sollen, die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}OH$ oder einfach ROH geben. Wir nennen sie **einwertige Alkohole**, da sie die charakteristische Gruppe OH nur einmal enthalten. Nehmen wir nun z. B. den gewöhnlichen Alkohol von der Formel C_2H_5OH, so ist dessen Konstitutionsformel: $CH_3 \cdot CH_2OH$.

§ 13.

In diesem Alkohol ist also ein Alkylrest (in diesem Falle CH_3) mit der Gruppe CH_2OH verbunden. Nun können wir aber für dieses Alkyl jeden beliebigen Wert C_nH_{2n+1}, z. B. C_2H_5, C_4H_9, $C_{18}H_{37}$ usw. einsetzen, wir bekommen stets Alkohole von demselben Typus, Alkohole mit der charakteristischen Gruppe CH_2OH, Alkohole von der Formel RCH_2OH. Diese nennt man **primäre Alkohole.**

Betrachten wir nun einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_3H_8 (das Propan). Für diesen ist nur eine Konstitutionsformel möglich:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3,$$

d. h. ein Methan, in dem 2 Wasserstoffe durch 2 Methyle ersetzt sind. Wir wollen aus diesem Kohlenwasserstoff den entsprechenden Alkohol darstellen, ersetzen also mit

Hilfe des Chlorids ein H durch OH. Es ist nun leicht einzusehen, daß hier zwei Möglichkeiten für diese Substitution vorliegen. Ersetzen wir in einer der beiden Methylgruppen ein H durch OH, so erhalten wir einen Alkohol von der Formel

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$
$$\text{oder } C_2H_5 \cdot CH_2OH,$$

also einen Alkohol von uns bereits bekanntem Typus, einen primären Alkohol, den gewöhnlichen oder Normal-Propylalkohol.

Anders, wenn wir in der CH_2-Gruppe substituieren: dann erhalten wir einen Alkohol von der Formel

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$$
$$\text{oder}$$
$$(CH_3)_2CHOH.$$

Dieser Alkohol, welcher also dem ersten isomer ist, der sog. Isopropylalkohol, stellt einen uns noch nicht bekannten Typus dar, den der **sekundären Alkohole** von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!\! > CHOH.$$

Es gibt nun auch Alkohole von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix} \!\! > C \cdot OH.$$

Diese bezeichnet man als **tertiäre Alkohole.**

§ 14.

Für alle einwertigen Alkohole gelten nun folgende Gesetze:

1. Sie sind darstellbar aus den Monohalogeniden der Grenzkohlenwasserstoffe durch Wasser oder besser durch wasserübertragende Agentien, z. B. kohlensaures Kali: Einfache Substitution des Cl gegen OH:

$$RCl + H_2O = R \cdot OH + HCl.$$

2. Sie sind in umgekehrter Reaktion durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wieder in die ihnen entsprechenden Jodide der Grenzkohlenwasserstoffe zurückzuverwandeln:

$$ROH + HJ = RJ + H_2O.$$

3. Sie entstehen aus den Aminen durch salpetrige Säure:

$$RNH_2 + NOOH = ROH + H_2O + N_2 \quad (\S\ 10).$$

4. Zwei Moleküle eines Alkohols oder zweier verschiedener Alkohole geben durch Kondensation (Wasserabspaltung) die einfachen bzw. gemischten **Äther**, die als Anhydride der Alkohole aufzufassen sind:

$$ROH + ROH = R - O - R + H_2O$$

oder

$$ROH + R'OH = R - O - R' + H_2O.$$

Auch diese Reaktion ist natürlich umkehrbar, indem die Äther durch Hydrolyse in Alkohole zerlegt werden:

$$R - O - R + H_2O = 2ROH$$

oder

$$R - O - R' + H_2O = ROH + R'OH.$$

5. Auch aus einem Molekül Alkohol kann ein Molekül Wasser abgespalten werden; dabei entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

$$\underset{\text{Alkohol}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}} = \underset{\text{Äthylen.}}{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}} + H_2O$$

6. Sie kondensieren sich mit Säuren, sowohl anorganischen wie organischen, zu **Estern**, die gewissermaßen Salze der Säuren mit den Alkylresten darstellen.

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{NO_2OH} + \underset{\text{Alkohol}}{ROH} = \underset{\text{Salpetersäure-Ester}}{NO_2OR} + H_2O$$

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} + ROH = \underset{\text{Essigsäure-Ester.}}{CH_3COOR} + H_2O$$

Zweibasische Säuren, z. B. Schwefelsäure, können sich mit einem oder zwei Molekülen Alkohol kondensieren[1]), wobei Estersäuren oder neutrale Ester entstehen:

$$SO_2 < {OH \atop OH} + ROH = SO_2 < {OR \atop OH}$$

Schwefelsäure Alkohol Alkylschwefelsäure

$$SO_2 < {OH \atop OH} + 2ROH = SO_2 < {OR \atop OR}$$

Schwefelsäurealkylester.

Auch diese letztere Reaktion ist umkehrbar; und diesen Prozeß, die Spaltung der Säureester in Alkohol und Säure, nennt man **Verseifung** im engeren Sinne.

§ 15.

Dies sind die Reaktionen aller einwertigen Alkohole[2]). Sehr wichtig sind nun die Reaktionen, in denen sich die primären von den sekundären, diese wieder von den tertiären Alkoholen unterscheiden. Diese beruhen auf ihrem verschiedenen Verhalten bei der **Oxydation.**

Unterwerfen wir einen primären Alkohol (Allgemeine Formel RCH_2OH) der Oxydation, so wird zuerst ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt, dann sofort Wasser abgespalten:

1. $$R \cdot CH_2OH + O = R \cdot C \begin{cases} OH \\ OH \\ H \end{cases}$$

2. $$R \cdot C \begin{cases} OH \\ OH \\ H \end{cases} = R \cdot C \begin{cases} O \\ H \end{cases} + H_2O$$

---

[1]) Genau wie bei anorganischen Salzen. So gibt Schwefelsäure mit Kaliumhydroxyd 2 Verbindungen:

$KHSO_4$ saures Kaliumsulfat
K_2SO_4 neutrales Kaliumsulfat.

[2]) Es gibt davon einige, hier zu übergehende Ausnahmen, z. B. sind von tertiären Alkoholen keine Äther bekannt.

Wir erhalten bei der Oxydation primärer Alkohole zunächst Körper mit der charakteristischen Gruppe

$$-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$$

also der allgemeinen Formel

$$RC\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$$

Diese Körper nennt man Aldehyde[1]. Jeder Körper, der die Gruppe

$$-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$$

enthält, ist ein Aldehyd. Die **Aldehyde** sind also die ersten Oxydationsprodukte **primärer** Alkohole. Doch hiermit ist die Reaktion noch nicht zu Ende. Die Aldehyde sind sehr leicht weiter zu oxydieren. Durch Ersatz des H der Aldehydgruppe gegen OH werden sie zu Körpern von der Formel

$$R \cdot C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Diese Körper nennen wir **Carbonsäuren** oder einfach Säuren.

Jede Verbindung, welche die Gruppe — COOH (Carboxylgruppe) enthält, ist eine Carbonsäure.

Mit dieser Stufe ist die Oxydation beendigt, eine weitere Oxydation ist nur dann möglich, wenn das Molekül zersprengt wird.

§ 16.

Oxydieren wir in derselben Weise einen **sekundären Alkohol** von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!>\!CHOH,$$

indem wir zwei Wasserstoffe wegoxydieren, so erhalten wir einen Körper von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!>\!CO \text{ oder } \mathbf{R - CO - R.}$$

---

[1]) Zusammengezogen aus Alkohol dehydrogenatus.

Diese Körper nennen wir **Ketone.** Jede Verbindung, die diese charakteristische Gruppe — CO — enthält, ist ein Keton. Eine weitere Oxydation ist hier ohne Sprengung des Moleküls nicht mehr möglich, da ja die Ketongruppe (Carbonylgruppe) kein H-Atom mehr trägt.

§ 17.

Tertiäre Alkohole von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} R \searrow \\ R \rightarrow C\cdot OH \\ R \nearrow \end{matrix}$$

sind überhaupt ohne Sprengung des Moleküls nicht zu oxydieren.

§ 18.

Aldehyde und Ketone.

A. Aldehyde.

Die Aldehyde sind Zwischenglieder zwischen den primären Alkoholen und den Carbonsäuren. Dem entsprechen auch ihre Reaktionen:

Sie werden dargestellt:

1. durch Oxydation **primärer** Alkohole, z. B. mittelst Chromsäure,
2. durch Reduktion der Carbonsäuren resp. ihrer Kalksalze mit ameisensaurem Kalk:

$$R\cdot COOca + HCOOca^{1)} = RC\langle^{O}_{H} + \underset{\text{Kohlens. Kalk.}}{CaCO_3}$$

Ihre Eigenschaften sind folgende:

1. Da sie sehr leicht zu Säuren oxydiert werden können, wirken sie selbst stark reduzierend, sie reduzieren z. B. Silbersalze zu metallischem Silber (Silberspiegel).

2. Sie sind zu primären Alkoholen zu reduzieren.

---

[1]) ca = $^1/_2$ Ca.

3. Ihre wichtigste Eigentümlichkeit ist die Fähigkeit zu **Additionsreaktionen**; da sie eine doppelte Bindung enthalten, können sie Atome oder Atomgruppen anlagern und neue Körper bilden. Sie binden z. B. Ammoniak, schwefligsaures Natrium, vor allem aber Blausäure, wobei Körper von folgender Formel entstehen:

$$RC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + HCN = RCH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CN\end{matrix}$$

die sog. Oxycyanide (s. § 11), die bei der Verseifung in Oxysäuren übergehen.

4. Ihr Sauerstoffatom ist leicht (durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid) durch zwei Chloratome ersetzbar, wobei Chloride von der Formel

$$RC\begin{matrix}\nearrow Cl_2 \\ \searrow H\end{matrix}$$

entstehen. Diese geben mit Alkohol die Acetale.

$$RCH < \begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix} + \begin{matrix}R'OH \\ R'OH\end{matrix} = RCH < \begin{matrix}OR' \\ OR'\end{matrix} + 2HCl.$$

Man nennt die Aldehyde nach den zugehörigen Säuren, z. B. Acetaldehyd CH_3 CHO.

B. Ketone.

Die Ketone unterscheiden sich von den Aldehyden nur dadurch, daß sie nicht reduzieren, da sie selbst nicht oxydabel sind, daß sie ferner auch natürlich nicht zu primären, sondern zu sekundären Alkoholen reduzierbar sind.

Sonst zeigen sie sehr ähnliche Eigenschaften, namentlich auch die Additionsreaktionen, z. B. mit Blausäure, dagegen nicht mit Ammoniak.

$$\begin{matrix}R \\ R\end{matrix} > CO + HCN = \begin{matrix}R \\ R\end{matrix} > C < \begin{matrix}OH \\ CN\end{matrix}$$

Man kann sich auch die Ketone von den Aldehyden abgeleitet denken durch Ersatz des Wasserstoffes der

$$C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Gruppe, des sog. typischen Wasserstoffes durch Alkyl:

$$R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown R'\end{matrix}$$

Darum kann man auch die Ketone in ähnlicher Weise darstellen, wie die Aldehyde: aus den Kalksalzen organischer Säuren, nur nicht mit ameisensaurem Kalk, sondern mit Kalksalzen höherer Fettsäuren, in denen der Wasserstoff der Ameisensäure durch Alkyl ersetzt ist. Ich stelle beide Reaktionen nebeneinander:

$$RCOOca + HCOOca = RC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + CaCO_3$$

$$RCOOca + R'COOca = RC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown R'\end{matrix} + CaCO_3.$$

Man stellt also Ketone dar durch Destillation der Kalksalze organischer Säuren, deren an die Carboxylgruppe gebundene Alkyle dann an die Carbonylgruppe treten; so gibt essigsaurer Kalk für sich Aceton CH_3COCH_3; essigsaurer und buttersaurer Kalk zusammen dagegen Methylpropylketon $CH_3COC_3H_7$ usw. Auch die aromatischen Säuren geben so Ketone. Ihre Benennung richtet sich nach den Alkylen, die an das —CO— gebunden sind, z. B.

$CH_3-CO-CH_3$ Dimethylketon (Aceton)
$C_2H_5-CO-C_3H_7$ Äthylpropylketon usw.

Einbasische Säuren.

§ 19.

Die einbasischen Säuren, die sogenannten Fettsäuren, stellen Substitutionsprodukte der Grenzkohlenwasserstoffe durch die charakteristische Gruppe

$$C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

dar, haben also die allgemeine Formel RCOOH.

Sie werden dargestellt:

1. durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde (§ 15),
2. durch Verseifung der Nitrile (§ 11),
3. durch Verseifung der Säureester (§ 12).

§ 20.

Bei den Säuren tritt uns in großer Wichtigkeit eins der Fundamentalgesetze der organischen Chemie entgegen:

Hat in einem Kohlenwasserstoff irgendeine einfache Substitution stattgefunden, so reagiert das Substitutionsprodukt nach zwei Richtungen hin:

1. **Reagiert es unter Umständen ganz unabhängig von dem Stamm, an dem die Substitution erfolgt ist, nach der Richtung des neuen Substituenten hin;** so bewirkt z. B. die Einführung von Chlor, von NH_2, von COOH im allgemeinen die Entstehung ähnlicher Körper, gleichgültig, in welchen Stamm diese Einführung erfolgt ist; dies berechtigt uns, von den Eigenschaften der Alkohole, Säuren usw., ganz im allgemeinen zu sprechen.

2. **Reagiert der Stamm unter Umständen ganz unbekümmert um das Substitutionsprodukt wiederum wie ein Kohlenwasserstoff,** indem er neue Substitutionen zuläßt.[1])

Dieses Gesetz findet schon in den besprochenen Kapiteln vielfach Geltung, und im speziellen Teil werden wir dafür Beispiele finden, aber bei den Säuren ist es besonders wichtig und besonders einfach zu ver-

[1]) Ich bin mir wohl bewußt, daß es kühn ist, dieses Gesetz aufzustellen, da es zahlreiche Ausnahmen hat; doch da diese Ausnahmen zum größten Teil nicht in den Rahmen dieses Büchleins fallen, andererseits dies Gesetz für das Verständnis der Reaktionen von großer Wichtigkeit werden kann, so glaube ich dafür Entschuldigung zu finden.

stehen. Nehmen wir hier einmal ein bestimmtes Beispiel, die Essigsäure

$$CH_3COOH.$$

Diese Verbindung besteht aus zwei Teilen, von denen nun jeder für sich reagieren kann:

A. Der Carboxylgruppe COOH.
B. Dem Kohlenwasserstoffrest „Methyl".

§ 21.

A.

Jede COOH-Gruppe, mag sie befestigt sein wo immer, reagiert in folgender Weise:

1. Sie gibt mit Basen Salze.
2. Mit Alkoholen Ester[1]).
3. Mit Phosphortrichlorid Körper von der Formel XCOCl, wobei X jede beliebige Kombination bezeichnen mag. Diese Körper nennt man Säurechloride. Um sie einzeln zu bezeichnen, hat man die sogenannten „Reste" oder „Radikale" der einzelnen Säuren, die Gruppe XCO — besonders benannt, z. B. Acetyl (von der Essigsäure) CH_3CO—, Propionyl C_2H_5CO — (nicht zu verwechseln mit Propyl C_3H_7 —) und allgemein Acyl (von Acidum, die Säure). Von der Essigsäure heißt dieses Produkt also Acetylchlorid. Ebenso existieren natürlich Bromide usw.
4. Ferner sind wichtige Derivate die Säureamide von der Formel

$$XCONH_2$$

die aus den Säurechloriden durch Ammoniak (Substitution), aus den Nitrilen (§ 11) durch Wasseraufnahme, und den Ammoniumsalzen durch Wasserabspaltung entstehen:

$$CH_3 \cdot COONH_4 = CH_3 \cdot CONH_2 + H_2O.$$

---

1) Mit verschwindenden Ausnahmen.

5. Geben 2 Moleküle der Säuren durch Kondensation (Wasserabspaltung) die Säureanhydride[1])

$$\begin{matrix} CH_3COOH \\ CH_3COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O + H_2O.$$

Alle diese Derivate sind dadurch charakterisiert, daß die Carboxylgruppe reagiert; da nun die Säurenatur durch die **Carboxylgruppe** bedingt wird, diese aber in den neuen Derivaten nicht mehr intakt ist, so sind diese Derivate **keine Säuren mehr**; und diesem Umstand trägt auch ihre Benennung Rechnung. Wir sahen vorhin, daß Chlormethan und Methylchlorid dasselbe bedeuten; man könnte nun auch annehmen, daß man Acetylchlorid CH_3COCl auch Chloressigsäure nennen dürfte. Das wäre aber falsch. Acetylchlorid ist nach den Prinzipien der Nomenklatur ein Additionsprodukt von Acetyl und Chlor, von $CH_3 \cdot CO$ und Cl, also gleich CH_3COCl. Wenn ich aber einen Körper Chloressigsäure nennen will, so muß es sich tatsächlich um eine **Säure** handeln, d. h. die Carboxylgruppe muß intakt sein. Es handelt sich also bei der Chloressigsäure um ein Chlorsubstitutionsprodukt der Essigsäure, bei dem die Carboxylgruppe COOH intakt bleibt. Wir gelangen hier also zu

B.

den **Reaktionen des Stammes** unbekümmert um die Carboxylgruppe; zu den Substitutionen, die man in unserem Falle

$$CH_3COOH$$

mit dem CH_3 vornehmen kann. CH_3 ist ein Kohlenwasserstoffrest, in den ich z. B. Chlor hineinsubstituieren kann. Dann bekäme ich also

$$CH_2Cl \cdot COOH.$$

Dies ist eine Essigsäure, in deren Stamm Chlor substituiert ist, aber eine wirkliche **Säure**: die **Chlor-**

[1]) Allerdings geben nicht alle Säuren Anhydride.

essigsäure. Dieses Chloratom, das im Kohlenwasserstoffrest steckt, ist nun aller Umwandlungen fähig, deren ein Chloralkyl fähig ist (s. § 9), d. h. es geht über:

a) Durch Wasser resp. Alkalien in OH:

$$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2OH \cdot COOH + HCl.$$

Wir erhalten also einen Körper, der zugleich Alkohol und Säure ist, die **Oxyessigsäure** oder Glykolsäure (§ 29).

b) Durch Ammoniak in NH_2 und liefert so einen Körper, der zugleich Amin und Säure ist, die

Aminoessigsäure oder Glykokoll $CH_2NH_2 \cdot COOH$.

c) Durch Cyankalium in CN und ergibt die **Cyanessigsäure** $CH_2CN \cdot COOH$.

Auch andere Substituenten können in das CH_3 der Essigsäure eintreten, z. B. Acetyl CH_3CO. Dann erhalten wir eine Säure von der Formel $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, die sog. **Acetessigsäure.** Diese Säure enthält außer der Carboxyl- noch die Ketongruppe CO: ist folglich eine Ketonsäure.

In ähnlicher Weise sind weiterhin die mannigfachsten Kombinationen möglich.

Doppelte Substitution.

§ 22.

Wir sind bereits im letzten Paragraphen von den einfachen Substitutionen abgegangen und haben Körper mit zwei Substituenten kennen gelernt. Wir müssen jetzt aber des besseren Verständnisses halber zum Methan zurückkehren. Ersetzen wir nicht nur ein, sondern zwei Wasserstoffe im Methan durch Chlor, so erhalten wir einen Körper von der Formel CH_2Cl_2. Dieser Körper heißt natürlich Dichlormethan. Man nennt ihn aber auch Methylendichlorid, indem man den Rest $CH_2 =$ als „**Methylen**“ bezeichnet. Dieser Körper reagiert nun ganz analog dem Monochlormethan.

§ 23.

Zunächst kann man auch aus diesem Chlorid eine homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen aufbauen, indem man ihm das Cl durch Natrium entzieht und so zwei Methylenreste aneinanderhängt.

$$\begin{matrix} CH_2Cl_2 \\ \\ CH_2Cl_2 \end{matrix} + 4Na = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 4NaCl$$

Wir gelangen auf diese Weise zu Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n}, zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, den sog. **Olefinen.** Diese Olefine sind nun erstens wie jeder Kohlenwasserstoff substituierbar, z. B. durch Cl. Vor allem aber tragen sie den Charakter ungesättigter Verbindungen, d. h. sie lassen leicht Additionsreaktionen zu. So vereinigt sich Äthylen C_2H_4 mit Schwefelsäure zu Äthylschwefelsäure:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OSO_3H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OSO_3H \end{matrix} \qquad (\S\ 14,\ 6)$$

mit Brom- oder Chlorwasserstoff zu Monohalogeniden:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ Br \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}$$

Auch unterscheiden sich die Olefine von den Paraffinen durch eine viel größere Reaktionsfähigkeit gegen oxydierende Mittel, z. B. Permanganat. Sie werden an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt, und die Bruchstücke zu Säuren oxydiert. Hieraus ist auch erkennbar, daß eine solche „doppelte Bindung" zweier Atome nicht etwa fester ist als eine einfache, sondern im Gegenteile infolge ihres ungesättigten Charakters leichter gesprengt wird.

§ 24.

Auch die übrigen Reaktionen der Dichlorprodukte der Paraffine, der Alkylendichloride[1]), sind den Monohalogeniden ganz analog.

---

[1]) Alkylen schreibt man R¨.

Nur treten hier schon vom Äthan ab Isomerien auf. Wir können in das Äthan $CH_3 \cdot CH_3$ auf zwei verschiedene Weisen 2 Chloratome hineinbringen:

$$1.\ CH_3 - CH \cdot Cl_2$$

$$2.\ \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

Ersteres heißt unsymmetrisches Dichloräthan oder **Äthylidendichlorid**, letzteres symmetrisches Dichloräthan oder **Äthylendichlorid.** Viel wichtiger und, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, stets gemeint sind die symmetrischen Produkte.

§ 25.

Die Dichloride geben mit Ammoniak **Diamine:**

$$R''Cl_2 + 2NH_3 = R''(NH_2)_2 + 2HCl.$$

So Äthylendichlorid das Äthylendiamin:

$$\begin{array}{c} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array}$$

Nicht zu verwechseln mit den Diaminen sind die Amine, die durch doppelte oder dreifache Substitution im Ammoniak entstehen, z. B. **Diäthylamin**

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} > NH$$

das durch Einwirkung von 2 Mol. Äthylchlorid auf Ammoniak, und **Triäthylamin**

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right\rangle N$$

das durch dreifache Einwirkung von Äthylchlorid auf NH_3 entsteht. Nach der Substitution im Ammoniak nennt man die Amine primär, sekundär, tertiär,

wie die Alkohole, nach der **Zahl der Aminogruppen** *einwertig, zweiwertig* usw.

Die zweiwertigen Amine reagieren genau wie die einwertigen, gehen z. B. mit salpetriger Säure in die zweiwertigen Alkohole über.

§ 26.

Ebenfalls den Monosubstitutionsprodukten analog sind die **Dicyanide,** die aus den Dichloriden durch KCN entstehen. Sie geben bei der Verseifung (§ 11) Säuren mit zwei Carboxylen, sog. **zweibasische Säuren:**

$$\begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

Äthylendicyanid Äthandicarbonsäure (Bernsteinsäure).

§ 27.

Am wichtigsten sind auch hier die **zweiwertigen Alkohole** und ihre Derivate, die ganz analog den einwertigen aus den Dichloriden durch Wasser entstehen.

Der einfachste Alkohol wäre der Methylenalkohol,

$$CH_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

doch dieser ist nicht existenzfähig.

Wir stoßen hier wieder auf ein wichtiges Gesetz: *zwei Hydroxylgruppen können nicht an einem Kohlenstoff sitzen.* Alle Alkohole also, die sich von den asymmetrischen Dichloriden von der Formel $RCHCl_2$ ableiten würden mit der allg. Formel

$$RCH < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

sind nicht existenzfähig, sondern spalten sofort *Wasser* ab und werden zu *Aldehyden:*

$$RCH \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. = RC \left\langle\!\!\left\langle \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \right.\right. + H_2O$$

Durch Verseifung der asymmetrischen Dichloride erhält man also stets Aldehyde, nicht Alkohole[1]). (Vgl. S. 22.)

Dagegen sind die Äther dieser Alkohole beständig, die sog. Acetale (§ 18, 4), die man aus diesen Dichloriden durch Alkohole erhält.

Wohl beständig sind aber die zweiwertigen symmetrischen Alkohole, deren einfachster Repräsentant:

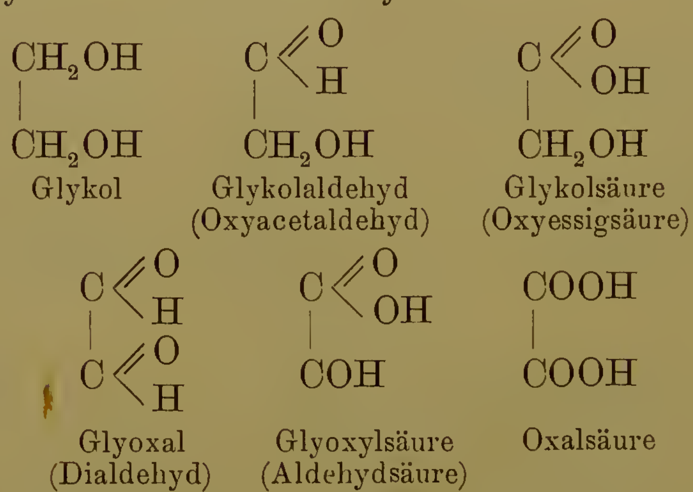
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Glykol genannt wird. Das Glykol hat zwei CH_2OH-Gruppen. Es ist also beiderseitig primär: Es ist ein **zweiwertiger diprimärer Alkohol.** Sowie aber in einer der beiden CH_2OH-Gruppen eine Substitution erfolgt, z. B. durch CH_3:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$$

so wird die eine Gruppe sekundär; dieser Alkohol, das Methylglykol, ist also primär-sekundär. Ähnlich gibt es disekundäre, sekundär-tertiäre usw. Alkohole.

Das Glykol ist also ein diprimärer Alkohol. Als solcher reagiert es auch bei der Oxydation. Die primären Alkohole (§ 15) geben zunächst Aldehyde, dann Säuren. Wir können nun beide CH_2OH-Gruppen des Glykols nacheinander oxydieren:



[1]) Eine Ausnahme ist das Chloralhydrat, s. S. 69.

Als Endresultat finden wir also eine zweibasische Säure, die Oxalsäure.

Sekundär-primäre Alkohole geben Ketonsäuren:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$$

führt zu

$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH,$$

der Brenztraubensäure. Disekundäre Alkohole geben Diketone: $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$
Hydrobenzoïn

wird zu $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$
Benzil

Als Zwischenprodukte finden sich Oxaldehyde, Oxyketone, Oxysäuren, Aldehydsäuren usw.

Wir finden hier wieder einen wichtigen Grundsatz:

Jeder Substituent reagiert nach seiner Natur, mag er stehen, wo es auch sei. Es ist dies nur eine Erweiterung des im § 20 ausgesprochenen Gesetzes. Die Gruppe CH_2OH reagiert stets als ein primärer, CHOH stets als sekundärer Alkohol, CO stets als Keton usw. Wir wollen nun diesen Grundsatz wieder an einer wichtigen Gruppe verwerten, den

Säurederivaten.

§ 28.

Wir haben bereits oben eine kleine Anzahl von Derivaten der Essigsäure kennen gelernt. Wir sahen, daß sich in den Stamm der Essigsäure zunächst Chlor einführen läßt. Wir erhielten einen Körper von der Formel

$$CH_2Cl \cdot COOH$$

die Chloressigsäure.

Ebenso ist es möglich, durch weitere Einführung von Chlor auch Di- und Trichloressigsäure darzustellen, denen die Formeln $CHCl_2 \cdot COOH$ und $CCl_3 \cdot COOH$ zukommen.

Diese Halogenderivate der Essigsäure, und ebenso aller anderen Fettsäuren, reagieren ebenso wie andere Halogenide, z. B. spalten sie von der Chlorpropionsäure an Halogenwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Säuren über:

$$\underset{\beta\text{-Brompropionsäure}^{1)}}{CH_2BrCH_2COOH} = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2 : CH \cdot COOH} + HBr$$

Sie gehen ferner mit Ammoniak in Aminosäuren, mit Cyankalium in die Cyanfettsäuren über:

$$CH_2Cl \cdot COOH + KCN = CH_2CN \cdot COOH + KCl.$$

In der Cyanessigsäure haben wir also eine Verbindung, die zugleich Säure und Nitril ist. Die Nitrilgruppe geht aber beim Verseifen in die Carboxylgruppe über (§ 11), so daß wir aus den Cyanfettsäuren dadurch zweibasische Säuren erhalten, aus Cyanessigsäure z. B. Malonsäure:

$$CH_2 < \begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O = CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + NH_3.$$

§ 29.

Am wichtigsten sind auch hier wieder die Alkoholsäuren, die man kurz als **Oxysäuren** bezeichnet. Sie entstehen u. a. aus den Oxycyaniden durch Verseifung (§ 18). Wir haben die Oxyessigsäure

$$CH_2OH \cdot COOH$$

bereits als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Glykols kennen gelernt. Bei weiterer Oxydation geht sie in Oxalsäure über.

Andere Oxysäuren, die eine sekundäre Alkoholgruppe enthalten, gehen bei der Oxydation in Ketonsäuren über, z. B. liefert Milchsäure:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$$

bei der Oxydation Brenztraubensäure:

$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH$$

---

1) Man bezeichnet bei Säuren die Stellung der Substituenten vom Carboxyl an gerechnet mit α, β, γ usw.

Ähnlich liefert β-Oxybuttersäure

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

die Acetessigsäure oder β-Ketobuttersäure.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Selbstverständlich läßt sich auch diese Reaktion umkehren, indem aus Ketosäuren durch Reduktion Oxysäuren erhalten werden.

Auch die anderen Alkoholreaktionen lassen sich mit diesen Oxysäuren vornehmen. So geben sie z. B. ätherartige Anhydride, indem sich zwei Moleküle unter Wasserabspaltung aus der Alkoholgruppe vereinigen (§ 12).

$$\begin{matrix} CH_2OH \cdot COOH & & CH_2 \cdot COOH & \\ & = & \rangle O & + H_2O \\ CH_2OH \cdot COOH & & CH_2 \cdot COOH & \end{matrix}$$

Glykolsäure — Diglykolsäure.

Sie spalten ferner aus einem Molekül ein Molekül Wasser ab und bilden ungesättigte Säuren:

$$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH = CH_2 : CHCOOH + H_2O$$

Hydracrylsäure — Acrylsäure.

Diese ungesättigten Säuren reagieren nun wieder genau wie andere ungesättigte Körper, d. h. sie lassen leicht Additionsreaktionen zu, addieren z. B. Wasser, Brom usw.

§ 30.

Zweibasische Säuren.

Die zweibasischen Säuren sind durch das Vorhandensein von zwei Carboxylgruppen charakterisiert. Sie folgen im übrigen völlig den Gesetzen, die für die einbasischen Säuren gelten:

1. Sie entstehen durch Oxydation derjenigen Alkoholsäuren, die eine primäre Alkoholgruppe enthalten.

$$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH + 2O = COOH \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O$$

β-Oxypropionsäure — Malonsäure

2. Sie entstehen durch Verseifung aus den betreffenden Nitrilen; d. h. entweder aus den Dicy-

aniden der Kohlenwasserstoffe oder aus den Cyanfettsäuren:

$$\begin{array}{c}CH_2\cdot CN\\ \cdot\\ CH_2\cdot CN\end{array} + 4H_2O = \begin{array}{c}CH_2\cdot COOH\\ \cdot\\ CH_2\cdot COOH\end{array} + 2NH_3$$

Äthylendicyanid — Bernsteinsäure

$$\begin{array}{c}CN\\ \cdot\\ CN\end{array} + 4H_2O = \begin{array}{c}COOH\\ \cdot\\ COOH\end{array} + 2NH_3$$

Cyangas — Oxalsäure

$$CH_2 < \begin{array}{l}CN\\ COOH\end{array} + 2H_2O = CH_2 < \begin{array}{l}COOH\\ COOH\end{array} + NH_3$$

Cyanessigsäure — Malonsäure.

3. Sie geben ganz analog den einbasischen Säuren mit Basen Salze, mit Alkoholen Ester; ferner Säurechloride, -amide usw.; nur ist hier die Möglichkeit gegeben, daß nur eine Carboxylgruppe esterifiziert oder amidiert wird und so Estersäuren oder Amidsäuren (nicht Aminosäuren!!) entstehen, z. B.

$$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ COOH\end{array} \qquad \begin{array}{l}CH_2 - CONH_2\\ |\\ CH_2 - COOH\end{array}$$

Äthyloxalsäure — Succinamidsäure

die dann natürlich einbasische Säuren sind, da ja nur eine Carboxylgruppe intakt bleibt.

4. Sie bilden häufig Anhydride aus einem Molekül, sogenannte innere Anhydride:

$$\begin{array}{l}CH_2\cdot CO\\ |\\ CH_2\cdot CO\end{array} > O$$ Bernsteinsäureanhydrid.

5. Sie sind wie alle anderen Säuren auch im Stamm zu substituieren und bilden so Chlor-, Amino-, Oxy- usw. Säuren, z. B.:

$$CHOH < \begin{array}{l}COOH\\ COOH\end{array}$$ Oxymalonsäure (Tartronsäure)

$$\begin{array}{l}CHBr\cdot COOH\\ \cdot\\ CHOH\cdot COOH\end{array}$$ Monobromoxybernsteinsäure

$$\begin{array}{l} CHOH \cdot COOH \\ \cdot \\ CHOH \cdot COOH \end{array}$$ Dioxybernsteinsäure (Weinsäure)

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ \cdot \\ CHNH_2 \cdot COOH \end{array}$$ Aminobernsteinsäure (Asparaginsäure)

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \\ \cdot \\ CHNH_2 \cdot COOH \end{array}$$ Aminosuccinamidsäure (Asparagin)

Die zweibasischen Halogen- und Oxysäuren gehen ebenfalls leicht in ungesättigte zweibasische Säuren über.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CHBr \cdot COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH \cdot COOH \\ \| \\ CH \cdot COOH \end{array} + HBr$$

Monobrombernsteinsäure — Fumarsäure

$$\begin{array}{l} CHOH \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH \cdot COOH \\ \| \\ CH \cdot COOH \end{array} + H_2O$$

Äpfelsäure

Ganz ähnliche Verhältnisse finden wir auch bei drei- und mehrbasischen Säuren.

Ungesättigte Verbindungen.

§ 31.

Wir sind den ungesättigten Verbindungen schon mehrfach begegnet. Doch wollen wir ihre Entstehung und ihr Verhalten noch einmal kurz rekapitulieren. Ungesättigte Körper im weiteren Sinne sind alle, die eine doppelte oder dreifache Bindung enthalten (z. B. Aldehyde, Cyanide usw.), doch nennt man ungesättigte Körper im engeren Sinne meist nur solche, die eine Mehrbindung zwischen zwei Kohlenstoffen enthalten, sich also ableiten vom Äthylen $CH_2 : CH_2$ oder vom Acetylen $CH \vdots CH$. Sie entstehen allgemein aus den Halogen- oder Oxypro-

dukten gesättigter Verbindungen durch Halogenwasserstoff- oder Wasserabspaltung:

$$CH_3 \cdot CH_2Br = CH_2 : CH_2 + HBr$$

$$\underset{\text{Hydracrylsäure}}{CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH} = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2 : CH \cdot COOH} + H_2O$$

Alle ungesättigten Körper addieren leicht, z. B. Brom:

$$CH_2 : CH_2 + Br_2 = CH_2BrCH_2Br.$$

Aus diesen Bromprodukten läßt sich wieder Bromwasserstoff abspalten; dadurch entstehen Körper mit dreifacher Bindung,

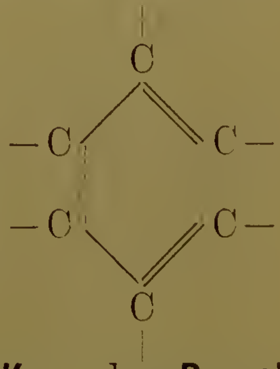
$$\begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} = \begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array} + 2HBr$$

die Körper der sog. Acetylenreihe (nach dem ersten Glied, dem Acetylen $CH \vdots CH$). Diese Verbindungen zeigen noch stärker ungesättigten Charakter als die mit Doppelbindung.

Aromatische Reihe.

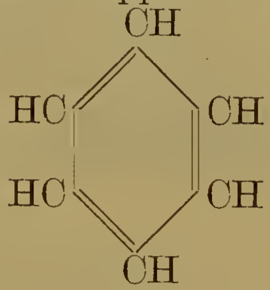
§ 32.

Die Körper der aromatischen Reihe, die Benzolderivate, zeigen sowohl theoretisch als tatsächlich mancherlei Unterschiede von den Körpern der Fettreihe.



Bei den Verbindungen der aliphatischen Reihe bilden die C-Atome, die ja gewissermaßen das Gerüst, den Kern der Verbindungen ausmachen, eine offene Kette, die gerade oder verzweigt sein kann. Anders die Benzolderivate. Sie alle leiten sich ab von einem **ringförmigen Kern**, dem **Benzolkern**, der 6 untereinander gebundene Kohlenstoffe enthält.

Diese 6 Kohlenstoffe sind nun nach der einfachsten Anschauung abwechselnd einfach und doppelt aneinander gebunden und haben deshalb noch 6 Valenzen frei. Diese sind in der Stammsubstanz, dem Benzol selbst, durch Wasserstoff ersetzt, also:

Benzol = 

Das Benzol ist ein Kohlenwasserstoff und zwar ein ungesättigter (s. § 31).

Es läßt deshalb Additionsreaktionen zu, z. B. von Chlor. So gibt es Benzolchloride bis Benzolhexachlorid: $C_6H_6Cl_6$. Bei Addition von Wasserstoff entstehen die sog. „hydrierten" Ringsysteme, z. B. Hexahydrobenzol $(CH_2)_6$.

Einfache Substitutionen.

§ 33.

Viel wichtiger sind die Substitutionsreaktionen. Man kann zunächst eins der 6 Wasserstoffatome des Benzols substituieren. Die Wasserstoffe unter sich sind gleichartig. Ebenso wie das Methan ist auch das Benzol das niedrigste Glied einer homologen Reihe: man kann ein Wasserstoffatom durch Methyl, Äthyl, Propyl usw. ersetzen. Dann erhält man Methylbenzol, Äthylbenzol usw. Es geschieht dies in ähnlicher Weise wie in der Fettreihe mit Hilfe der Halogensubstitutionsprodukte. (§ 10.)

Aber während bei der Fettreihe die Monohalogenide die einzigen Substitutionsprodukte waren, die man direkt aus den Kohlenwasserstoffen erhalten konnte; während sie ferner dort mit Leichtigkeit ihr Halogen gegen andere Gruppen austauschten, zeigen die Kohlenwasserstoffe der Benzolklasse ein anderes Bild:

1. Die Halogenide sind nicht oder nur mit großen

Schwierigkeiten imstande, ihr Halogen gegen andere Gruppen auszutauschen.

2. Die Kohlenwasserstoffe selbst sind durchaus nicht nur gegen die Halogene empfindlich, sondern noch gegen eine Anzahl anderer Agentien, namentlich **Salpetersäure** und **Schwefelsäure.**

§ 34.

Schwefelsäure gibt die sog. **Sulfosäuren:** $ArSO_3H$,[1]) z. B. Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3H$, sehr reaktionsfähige Körper, die die Sulfogruppen verhältnismäßig leicht gegen andere Gruppen austauschen.

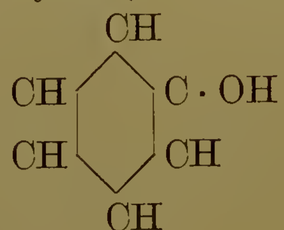
Salpetersäure gibt bei der Einwirkung auf aromatische Körper fast stets die sogenannten **Nitroprodukte** von der allgemeinen Formel $ArNO_2$.

Die Nitrokörper, die in der Fettreihe keine große Bedeutung besitzen und meist schwer zugänglich sind, haben bei den Benzolkörpern große, auch praktische, Wichtigkeit erlangt, da sie sehr leicht darstellbar sind und bei ihrer Reduktion die in der aromatischen Reihe so eminent wichtigen **Aminokörper** liefern.

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + 6H = \underset{\text{Aminobenzol (Anilin)}}{C_6H_5NH_2} + 2H_2O$$

§ 35.

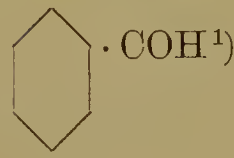
Weitere einfache Substitutionsprodukte des Benzols sind die Oxybenzole oder **Phenole.** Sie entsprechen den tertiären Alkoholen der Fettreihe, da sie ein diesen analog gebundenes Hydroxyl besitzen.



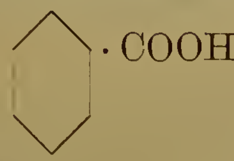
Phenol

[1]) Als Ar schreibt man ein aromatisches Radikal im allgemeinen, ebenso wie als R ein aliphatisches.

Der einfachste aromatische Aldehyd ist der **Benzaldehyd:**



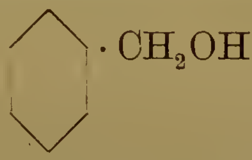
Er zeigt alle Aldehydreaktionen. Die ihm entsprechende Säure, die **Benzoesäure**



entsteht ganz normal durch Verseifung aus dem zugehörigen Nitril, dem **Cyanbenzol** (Benzonitril)



Der ihm entsprechende primäre Alkohol ist der **Benzylalkohol**



Hier ist die Hydroxylgruppe nicht in den Benzolkern, sondern in die sogenannte Seitenkette, hier die am Benzolkern substituierte Methylgruppe eingetreten. Die Substitutionen in den Seitenketten erfolgen völlig analog denen in der Fettreihe.

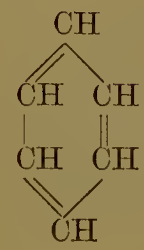
Das einfachste Keton ist das **Acetophenon,**

$$C_6H_5CO \cdot CH_3,$$

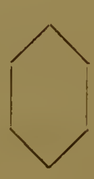
ebenfalls in der Seitenkette substituiert.

---

[1]) Man schreibt meist an Stelle der ganzen Formel des Benzolringes

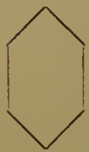


den einfachen Sechsring



§ 36.

Weitaus die wichtigsten einfachen Substitutionsprodukte sind die Aminoverbindungen, die aus den Nitroderivaten durch Reduktion gewonnen werden. Das einfachste ist

 $\cdot NH_2 = C_6H_5NH_2$

das Aminobenzol = Phenylamin, oder **Anilin** (C_6H_5 = Radikal **Phenyl**).

Bei der Fettreihe sahen wir, daß die Amine durch salpetrige Säure unter Stickstoffentwicklung in die Alkohole übergehen; in der aromatischen Reihe tun sie dies zwar auch, aber man kann bei dieser Reaktion Zwischenprodukte fassen. Aus Anilin und salpetriger Säure in saurer Lösung entstehen zunächst die höchst wichtigen **Diazokörper**,

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + NOOH = C_6H_5\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}Cl + 2H_2O$$

die beim Kochen mit Wasser dann erst ganz analog der Reaktion bei den Fettaminen in Phenol und Stickstoff zerfallen. Diese Diazokörper sind äußerst reaktionsfähig und von eminenter Bedeutung für die Farbstofftechnik.

Mehrfache Substitution.

§ 37.

Die mehrfache Substitution beim Benzol und seinen Derivaten vollzieht sich genau nach denselben Grundgesetzen, wie in der Fettreihe; ist ein Substituent vorhanden, so kann sowohl dieser reagieren, als auch neue Substitution im Stamm stattfinden. Nehmen wir z. B. die Benzoesäure, die einfachste Carbonsäure des Benzols

$$C_6H_5COOH.$$

Hier reagiert entweder die Carboxylgruppe und zwar in ganz normaler Weise, indem das Radikal C_6H_5CO-, Benzoyl (nicht zu verwechseln mit Benzyl $C_6H_5CH_2$ — !) Verbindungen eingeht. So bildet sie ein Chlorid (Benzoylchlorid C_6H_5COCl), Benzamid $C_6H_5CONH_2$, Ester, Salze usw. Oder es tritt Substitution im Stamm ein. Nehmen wir z. B. eine Substitution von Chlor im Stamm an, so erhalten wir bei einfacher Substitution eine

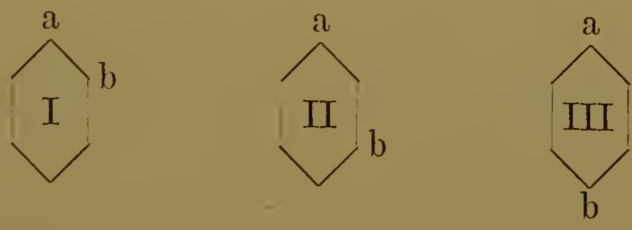
Monochlorbenzoesäure
$C_6H_4Cl \cdot COOH$.

Hier tritt nun aber bei den aromatischen Körpern eine wesentliche Komplikation dazu: Es gibt nicht eine Monochlorbenzoesäure, sondern **drei**; es gibt, allgemein gesagt, nicht ein Produkt mit zwei bestimmten Substituenten, sondern drei.

Nehmen wir das Benzolschema und substituieren an einer Stelle die Gruppe a,



so sind drei Möglichkeiten, die Gruppe b unterzubringen, und zwar:



Die anderen Stellungen decken sich mit einer der genannten. Von diesen drei heißt nun die erste die „ortho“-Stellung und wird mit o oder 1,2 bezeichnet, die zweite „meta“ = m oder 1,3, die dritte „para“ = p

oder 1,4. Kehren wir zu unserem Beispiel zurück, so haben wir folgende drei

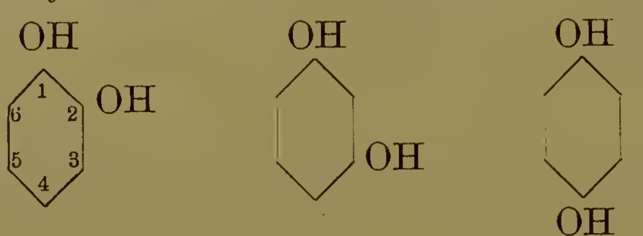
Monochlorbenzoesäuren



ortho- meta- para-
chlorbenzoesäure.

Dieselben Verhältnisse treffen wir bei allen Disubstitutionsprodukten des Benzols, gleichgültig, ob beide Substituenten gleich oder verschieden sind. So gibt es drei Diaminobenzole: o-, m-, p-Phenylendiamin,

3 Dioxybenzole:

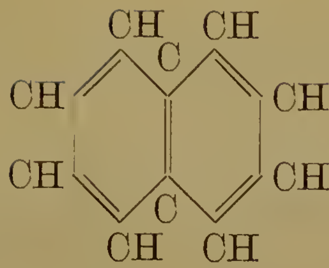


ortho Brenzkatechin — meta Resorzin — para Hydrochinon

usw. usw.

Bei den Tri- und Tetrasubstitutionsprodukten ist die Zahl der Isomerien bei gleichen Substituenten auch drei, bei ungleichen größer; bei Pentasubstitution ist bei gleichen Substituenten wieder nur eine Verteilung möglich. Man bezeichnet die Stellung der zahlreicheren Substituenten mit den Zahlen: z. B. 1, 3, 5 usw.

Eine besondere Eigentümlichkeit des Benzolkerns ist seine Fähigkeit, sich mit einem anderen Ring zu einem Doppelring mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen zu vereinigen, z. B. dem **Naphtalin.**



$= C_{10}H_8$

Es gibt auch drei-, vier- und mehrgliedrige Kerne.

Schließlich gibt es Ringe, in denen ein oder mehrere C-Atome durch N, O, S usw. ersetzt sein können; solche Ringe nennt man im Gegensatz zu den nur aus C-Atomen bestehenden, den *homo-* oder *isozyklischen* Ringen, **heterozyklisch.** Auch die heterozyklischen Ringe sind imstande, kondensierte Ringsysteme zu bilden, von denen wir im speziellen Teil einige kennen lernen werden.

Spezieller Teil.

A. Grenzkohlenwasserstoffe und ihre Derivate.

§ 38.

I. Paraffine.

Allgemeine Formel C_nH_{2n+2}

Ein Teil der hierhergehörigen Kohlenwasserstoffe entsteht bei trockener Destillation des Holzes und der Braunkohle; ferner beim Auflösen von Kohlenstoff enthaltendem Roheisen oder Spiegeleisen in Säuren.

Methan, Grubengas, CH_4.

Vorkommen. Als Gärungsprodukt von Cellulose durch Bakterien in Sümpfen, in den Darmgasen; bildet natürliche Gasquellen, besonders bei Petroleumlagern (das ewige Feuer von Baku, das seit undenklichen Zeiten brennt), findet sich in Steinkohlengruben, wo es nach Mischung mit Luft heftige Explosionen (schlagende Wetter) verursachen kann. Im Leuchtgas (ca. 40 %).

Darstellung: 1. Aus essigsaurem Natrium mit Natronkalk:

$$CH_3 \cdot COONa + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3.$$

2. Nach der Synthese von Berthelot: Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff werden gemengt über glühendes Cu geleitet,

$$CS_2 + 2H_2S + 4Cu = CH_4 + 4CuS.$$

3. Aus Aluminiumcarbid mit Wasser

$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

(vgl. dazu Acetylen).

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses Gas. Kp. —164°. Brennt mit sehr schwach leuchtender Flamme.

Verbindet sich mit Chlor im Sonnenlicht unter heftiger Explosion, im zerstreuten Tageslicht allmählich, zu CH_3Cl.

Äthan. $C_2H_6 = CH_3 \cdot CH_3$.

Ebenfalls gasförmig, brennbar. Im Leuchtgas in geringer Menge.

Propan. C_3H_8. Im Rohpetroleum.

Butane. C_4H_{10}. 2 Isomere:

Normalbutan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Isobutan $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3} > CH \cdot CH_3$.

Bei den höheren Kohlenwasserstoffen Pentan, Hexan usw. werden die Isomerien immer zahlreicher.

Die höheren Kohlenwasserstoffe, die flüssig oder fest und in Wasser unlöslich sind, finden ausgedehnte Anwendung im praktischen Leben. Man erhält sie in mannigfachen Gemischen durch Destillation des Erdöls, der Braunkohle, der bituminösen Schiefer usw. Sie finden sich auch direkt in der Natur: Ozokerit, rot oder grün gefärbt u. a.

Besonders wichtig ist das

Petroleum oder Erdöl, entstanden wahrscheinlich durch Zersetzung fossiler tierischer Reste, nach einer anderen Hypothese aus Metallcarbiden des Erdinnern.

Quillt an verschiedenen Orten der Erde aus dem Boden (Pennsylvanien, Rumänien, Galizien; im Elsaß, Hannover usw. in geringer Menge).

Es wird dann durch Destillation in drei Teile getrennt. Aus dem ersten Teil, der bis ca. 150° siedet, gewinnt man durch erneute Fraktionierung vor allem **Benzin**, das als Lösungsmittel, als Kraftmittel für Explosionsmotore usw. benutzt wird.

Das eigentliche Benzin ist die Fraktion 70—120°; vorher geht bei 40—70° der Petroläther über, nachher bis 135° das Ligroin, von 130—160° das sog. Putzöl.

Der zweite Hauptteil, das eigentliche Brennpetroleum siedet von 150—300°. Was übrig bleibt,

ist Paraffinöl, Schmieröl usw. Aus den amerikanischen Petroleumrückständen wird das Vaselin gewonnen; weiche, butterähnliche Masse, wird zu Salben verwendet. Ähnlich das Paraffin, Schmelzpunkt 46—48°, das auch aus Erdölen, namentlich indischen gewonnen wird, meist aber ein Destillationsprodukt der Braunkohle ist; außerdem entsteht Fettgas, das z. B. zur Eisenbahnbeleuchtung benutzt wird, und als Rückstand bleibt Asphalt. Paraffin wird meist auf Kerzen verarbeitet. Das kaukasische Petroleum besteht hauptsächlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, den sog. Naphthenen; es liefert kein Benzin.

§ 39.

Halogensubstitutionsprodukte.

Monochlormethan, Methylchlorid CH_3Cl durch Einwirkung von Chlor auf Grubengas. Süßlich riechendes Gas. Brennt wie alle Chloralkyle mit grün gesäumter Flamme.

Dichlormethan, Methylendichlorid CH_2Cl_2. Flüssig.

Trichlormethan, **Chloroform.** $CHCl_3$.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich. Nicht brennbar. Bewirkt eingeatmet Bewußtlosigkeit (Simpson 1848). Smp. = —62°, Kp. = 61,5°.

Darstellung: Fabrikmäßig aus Alkohol, Wasser und Chlorkalk.

Für medizinische Zwecke ganz rein aus Chloral durch Kalilauge, wird durch Ausfrierenlassen weiter gereinigt.

$$\underset{\text{Trichloraldehyd (Chloral)}}{CCl_3COH} + KOH = CCl_3H + \underset{\text{Ameisens. Kali.}}{HCOOK}$$

Es muß frei von HCl sein (Prüfung mit Silbernitrat).

Tetrachlormethan, Tetrachlorkohlenstoff CCl_4. Aus Chloroform und Chlor.

Ganz analog Brom- und Jodderivate. Am wichtigsten **Jodoform:** Trijodmethan, CHJ_3, aus Alkohol, Jod und Kalilauge. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, eigentümlich riechend. Wichtiges Antiseptikum.

Äthylchlorid, Chloräthyl, C_2H_5Cl, Kp. 12,2°; wird zur lokalen Anästhesie durch Kälteerzeugung bei kleinen Operationen verwendet, auch in Mischung mit Methylchlorid. Ebenso wird auch Äthylbromid verwendet.

Einwertige Alkohole.

§ 40.

Die einwertigen Alkohole haben nur eine Hydroxylgruppe. Dargestellt aus den Alkylchloriden durch Wasser oder Alkalien.

Methylalkohol (Holzgeist) CH_3OH. Bildung: Bei der trockenen Destillation des Holzes. (Dabei entsteht außerdem Essigsäure, Aceton, Holzteer usw., Holzkohle bleibt zurück, s. anorg. Ch.) Rein dargestellt aus seinem Oxalsäureester.

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche, mit W. mischbare Flüssigkeit, brennt mit sehr schwach leuchtender Flamme, löst Fette usw., Kp. 65°. Sehr giftig. Durch Oxydation aus ihm Formaldehyd HCOH und Ameisensäure (§ 15).

Äthylalkohol, gewöhnlicher Alkohol C_2H_5OH. Bildung außer nach der gewöhnlichen Alkoholsynthese aus Chloräthan vor allem bei der Gärung aus dem Zucker durch Hefe (§ 80).

Dabei zerfällt der Zucker in Äthylalkohol und Kohlendioxyd:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Die Gärung verläuft am besten bei 25—30° C und muß in verdünnter Lösung vorgenommen werden, da Alkohol in Lösungen von mehr als höchstens 18 % giftig auf die Hefe wirkt. Der Alkohol wird dann durch mehrfaches Destillieren (Rektifikation) gereinigt.

Dadurch erhält man ihn nie ganz wasserfrei. Ganz reiner, absoluter Alkohol wird durch Destillation über geglühtem Ätzkalk erhalten.

Produkte der alkoholischen Gärung.

Spiritus nennt man den wasserhaltigen Äthylalkohol, der im Brennereigewerbe erzeugt wird. Als hauptsächlicher Rohstoff dienen die Kartoffeln resp. die in ihnen enthaltene Stärke. Die Kartoffeln werden zunächst in geschlossenen Apparaten mit überhitztem Dampf bei 140—150° behandelt. Der Dampf wird plötzlich abgelassen, und durch die rasche Ausgleichung des starken Innendruckes in den Kartoffeln werden diese in Brei verwandelt. Diesem Brei wird nun gekeimtes Malz zugesetzt, das durch ein Ferment, die Diastase oder Amylase, die Kartoffelstärke spaltet und in gärungsfähigen Zucker überführt. Dieser „Maische" wird Hefe zugesetzt und die Gärung bei niederer Temperatur (nicht über 33°) vorgenommen. Der entstandene Äthylalkohol, dem noch Fuselöle, Glycerin, Bernsteinsäure usw. beigemengt sind, wird abdestilliert und durch mehrfache fraktionierte Destillation in „Kolonnenapparaten" gereinigt. Er enthält dann 90—96% absoluten Alkohol. Das Hauptnebenprodukt sind die sehr giftigen Fuselöle, fast ganz aus isomeren Amylalkoholen (S. 54) bestehend. Sie werden jetzt aus dem zu Genußzwecken bestimmten Spiritus völlig entfernt und in der Technik viel benutzt.

Ganz ähnlich ist die Darstellung von Alkohol aus Getreide (Roggen und Gerste, auch Mais). Aus Reis wird Arrak gewonnen, aus Zuckerrohr Rum; auch verschiedene Obstsorten und deren Kerne dienen zur Schnapsbereitung (Kirschbranntwein, Zwetschenbranntwein, Sliwowitz usw.), ferner allerlei Wurzeln usw. Aus Wein wird der Kognak dargestellt. Liköre sind verdünnte Alkohollösungen unter Zusatz von aromatischen Essenzen besonderer Kräuter.

Bier ist ein alkoholisches Getränk, das aus Gerste durch Vergärung des Malzzuckers mit Hilfe besonderer, jetzt in Reinkultur gezüchteter Heferassen (Sacharomyces cerevisiae) unter Zusatz von Hopfen ohne nachfolgende Destillation dargestellt wird. Man läßt zuerst die Gerste keimen, wobei ihre Stärke durch die in den Samen vorhandene Amylase (s. oben) gespalten wird, dann wird gedarrt (bei 40—100°), mit Wasser gekocht und Hopfenblüten zugesetzt (auf 100 Teile Malz 1,5—3 Teile), dann in den Kühlschiffen gekühlt und bei 7—12° nach Zusatz der Hefe vergoren (untergäriges Bier). Das „Jungbier" wird in Fässer gefüllt und der „Nachgärung" überlassen, wobei es sich klärt und durch nachträgliche Kohlensäurebildung seinen angenehm prickelnden Geschmack erhält. Je nach der Temperatur des „Darrens" ist das Bier heller oder bei hoher Darrtemperatur dunkler. Doch wird die dunkle Farbe häufig durch Karamelzusatz (Zuckercouleur) künstlich erzeugt. Gärung bei 12—15° liefert „obergäriges" Bier, das säuerlich und stärker moussierend ist (Weißbier, Gose usw.). Es spielen hier andere Heferassen und Milchsäuregärung eine Rolle. Auch aus Weizen wird auf ähnliche Weise Bier hergestellt. Bierähnlich ist die afrikanische „Pombe".

Wein ist gegorener Traubensaft. Die überreifen Trauben werden ausgepreßt (gekeltert), und dann der „Most" der Gärung durch Hefepilze überlassen, die wild an den Trauben wachsen. Neuerdings verwendet man auch hier bisweilen reingezüchtete Sacharomycesarten. Die „Bukettstoffe" des Weines bilden sich besonders bei der Nachgärung unter Luftabschluß; es sind hauptsächlich höhere Ester.

Weinähnliche Getränke werden aus Palmsaft dargestellt, ferner aus verschiedenen Obstsorten; auch aus Reis (Saké der Japaner).

Durch Einwanderung schädlicher Pilze werden die alkoholischen Getränke verdorben: Umschlagen, Kahmigwerden, Essigbildung, Böcksen des Weines (Entwick-

lung von H_2S) usw. Zum Teil werden diese Schädigungen durch Pasteurisieren (Erwärmen auf 60 bis 70°) verhütet. Bier enthält 3—4 %, Wein 6—16, Südweine bis 20 % zum Teil künstlich zugesetzten Alkohol.

Alkohol, der nicht zu Genußzwecken dienen soll, wird durch Methylalkohol und Pyridinbasen denaturiert („vergällt").

Der Äthylalkohol ist eine wasserhelle, angenehm riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, vom spez. G. 0,79 und Kp. 78,3°; er wirkt desinfizierend, ist mit Wasser und Äther mischbar, gutes Lösungsmittel für Fette, Harze, Farbstoffe. Bei der Mischung mit W. tritt eine geringe Volumverminderung ein: 54 Alk. + 50 W. = 100 Mischung. Infolgedessen bedarf die Alkoholmessung mit Hilfe des Sp. G. immer einer Korrektur, so daß man bestimmt geeichte Aräometer (Alkoholometer) anwenden muß.

Propylalkohole. C_3H_7OH, 2 Isomere:
Normalpropylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.
Isopropylalkohol $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CHOH$

Darstellung aus den entsprechenden Halogeniden (§ 12).

Normal-Butylalkohol bildet sich bei der Buttersäuregärung (vgl. § 48).

Von höheren Alkoholen sind die wichtigsten die **Amylalkohole** $C_5H_{11}OH$, Hauptbestandteil der Fuselöle (S. 52), werden in der Parfümfabrikation und zu Lacken verwendet, ferner zur Darstellung des medizinisch benutzten Amylnitrits.

Sie entstehen durch die Hefewirkung aus den Eiweißabbausubstanzen der Maische, speziell aus Leucin, indem deren Aminogruppe durch OH ersetzt und Kohlendioxyd abgespalten wird:

$$R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + H_2O = R \cdot CH_2OH + NH_3 + CO_2.$$

Der Cetylalkohol $C_{16}H_{33}OH$ kommt im Walrat (Cetaceum) vor, einem in der Kopfhöhle der Pottwale vorkommenden wachsartigen Stoff, der früher vielfach zu Kerzen verwendet wurde.

Octadecylalkohol $C_{18}H_{37}OH$ in dem Fett der Bürzeldrüse einiger Vögel; Cerylalkohol, Cerotin $C_{27}H_{55}OH$, im chinesischen Wachs; der Myricylalkohol $C_{30}H_{61}OH$ im Bienenwachs.

§ 41.

Ester

der Alkohole mit anorganischen Säuren. An Stelle einer Metallbase tritt ein Alkyl (§ 12).

Salpetersäureester:

Bildung. Aus Alkohol und Salpetersäure.

$$C_2H_5OH + NO_2OH = NO_2OC_2H_5 + H_2O.$$

Leicht bewegliche Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser. Gibt bei der Reduktion Hydroxylamin NH_2OH.

Salpetrigsäureester $NO \cdot OR$, nicht zu verwechseln mit den Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe RNO_2 (§ 34), bei denen der Stickstoff direkt an C gebunden ist.

Am wichtigsten ist der Amylester der salpetrigen Säure $C_5H_{11}O \cdot NO$, das **Amylnitrit**, aus Fuselöl dargestellt, eine schön gewürzig riechende Flüssigkeit, die in der Medizin angewendet wird, da es die Blutgefäße erschlafft.

Durch Alkalien werden die Ester leicht verseift (§ 12).

Die Schwefelsäure als eine zweibasische Säure liefert zwei Reihen von Estern (§ 12):

$$\text{Äthylschwefelsäure } SO_2 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix}$$

entsteht beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure. Ölige Flüssigkeit. Salze, z. B. Barytsalz in Wasser leicht löslich, im Gegensatz zum schwefelsauren Baryt.

Schwefelsäurediäthylester, Diäthylsulfat,

$$SO_2 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

in Wasser unlöslich.

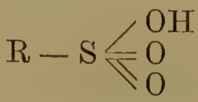
Dimethylsulfat, in der Technik zur Einführung von Methylgruppen benutzt, ist geruchlos und sehr giftig.

Ganz analog Estersäure und Ester der schwefligen Säure.

$$SO < \begin{matrix} OR \\ OH \end{matrix}$$ Alkylschweflige Säure.

$$SO < \begin{matrix} OR \\ OR \end{matrix}$$ Schwefligsäuredialkylester.

Den alkylschwefligsauren Salzen isomer sind die Salze der sog. Sulfosäuren, bei denen das Alkyl direkt an Schwefel, nicht an Sauerstoff gebunden ist.



Alkylsulfosäure.

Ester der Phosphorsäure sind z. B. die Lecithine (vgl. § 67).

§ 42.

Äther

sind Anhydride der Alkohole (§ 12). Man kann sie auch als Oxyde der Alkyle auffassen.

Allgemeine Formel R—O—R

Diäthyläther, einfach **Äther** genannt, $(C_2H_5)_2O$.

Darstellung. Aus Alkohol und konz. Schwefelsäure[1]).

Eigenschaften. Klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol. Sp. G. = 0,72. Feuergefährlich.

Verwendung. Als Lösungsmittel für viele Fette, Harze, Farben usw. In der Medizin mit drei Teilen Alkohol gemischt als die sogenannten Hoffmannstropfen, ferner als Einspritzungen zur Erhöhung der Herztätigkeit; endlich als Anästhetikum. Er bewirkt eingeatmet Narkose. Auf die Haut gebracht, verdunstet er seiner niedrigen Siedetemperatur (35°) halber sehr schnell und erzeugt intensive Kälteempfindung und dadurch Schmerzlosigkeit (lokale Anästhesie).

---

[1]) Wegen dieser Darstellung früher und wohl auch heute noch fälschlich „Schwefeläther“ genannt.

Die Äther sind den gesättigten Alkoholen isomer, so z. B. der Dimethyläther dem Äthylalkohol;

$$(CH_3)_2O \text{ isomer } C_2H_5OH.$$

Ferner gibt es auch unter den Äthern selbst Isomerien:

$(C_2H_5)_2O$ (Diäthyläther) ist isomer $CH_3—O—C_3H_7$ (Methylpropyläther) usw. Diese Form der Isomerie nennt man Metamerie.

§ 43.

Thioalkohole und Thioäther.

Die Thioalkohole oder Merkaptane[1]) entsprechen ganz genau den Alkoholen, nur daß in ihnen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Sie entstehen aus den Alkylchloriden durch Kaliumsulfhydroxyd (analog wie die Alkohole durch Kaliumhydrat):

$$RCl + KSH = RSH + KCl.$$

Es sind Flüssigkeiten von sehr unangenehmem Geruch, fast unlöslich in Wasser. Geben charakteristische Verbindungen mit Quecksilber (Merkaptide).

Methylmerkaptan CH_3SH in den Darmgasen. Äthylmerkaptan C_2H_5SH ist Ausgangsprodukt der Sulfonalfabrikation. (S. 69.)

Die Thioäther oder Alkylsulfide sind den Äthern analog. Sie entstehen aus Alkylchlorid und Schwefelkalium.

$$2RCl + K_2S = {R \atop R}{>}S + 2KCl$$

Diäthylsulfid $(C_2H_5)_2S$. Flüssigkeit, unlöslich in Wasser.

§ 44.

Amine.

Die Amine sind Alkylderivate des Ammoniaks. Dargestellt werden sie aus Alkylchloriden und Ammoniak. Dabei entstehen Gemische von Mono-, Di-

---

[1]) Entstanden aus Mercurio aptum.

und Trialkylaminen, die dann erst getrennt werden müssen.

RNH_2, primäres Amin, gibt mit Chloroform und Kalilauge furchtbar riechendes Isonitril:

$$RNH_2 + CCl_3H = RN \vdots C + 3HCl,$$

ferner mit salpetriger Säure Alkohole (§ 11).

$(R)_2NH$ sekundäres Amin gibt dagegen mit salpetriger Säure Nitrosamine:

$$(R)_2NH + NOOH = (R)_2N \cdot NO + H_2O$$

$(R)_3N$ tertiäres Amin wird durch salpetrige Säure nicht verändert.

An die tertiären Amine, z. B. Trimethylamin, kann man noch Jodmethyl addieren, dann entstehen die Ammoniumjodide, z. B.

$$(CH_3)_3N < \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}$$

Tetramethylammoniumjodid, die bei der Behandlung mit Basen die „quaternären“ Ammoniumbasen ergeben:

$$(CH_3)_3N < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$$

starke Basen, die sich vom fünfwertigen Stickstoff ableiten.

Methylamin CH_3NH_2 in der Heringslake.

Dimethylamin $(CH_3)_2NH$ im Holzessig. Trimethylamin in der Zuckerschlempe, Heringslake, vielfach in Pflanzen.

Verwandt mit den Aminen sind die Alkylhydrazine, die sich vom **Hydrazin** oder Diamin $NH_2 \cdot NH_2$ durch Einführung einer Alkylgruppe ableiten. Besonders wichtig für die Untersuchung der Zucker (§ 80) sind die Hydrazine der aromatischen Reihe (z. B. Phenylhydrazin S. 120).

Nitroverbindungen

RNO_2. Isomer den Estern der salpetrigen Säure (§ 41).

$$H_3 \cdot C \cdot N \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \quad \text{Nitromethan.}$$

§ 45.

Phosphine und Arsine.

Analog den Aminen. CH_3PH_2 Methylphosphin, CH_3AsH_2 Methylarsin.

Zu den organischen Arsenverbindungen gehören die sehr unangenehm riechenden Kakodylverbindungen. Aus arseniger Säure und Natriumacetat durch Zusammenschmelzen entsteht:

$$[(CH_3)_2As]_2O \text{ Kakodyloxyd.}$$

Kakodylsäure $(CH_3)_2As\langle^{O}_{OH}$, therapeutisch wichtiges Arsenpräparat (s. a. S. 121, 122).

Metallverbindungen.

Metallalkyle z. B.:

Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$. An der Luft selbstentzündlich. Wird durch Wasser zersetzt. Ähnlich Quecksilber- usw. Verbindungen.

Auch vom vierwertigen Silicium leiten sich ähnliche Verbindungen ab, z. B. $Si\,(C_2H_5)_4$ usw. Ferner bilden Aluminium, Magnesium u. a. Metalle solche „metallorganische" Verbindungen. Sehr reaktionsfähig, zu allerlei Synthesen vielfach benutzt, vor allem die Magnesiumverbindungen (Grignardsche Reaktion).

Fettsäuren.

$C_nH_{2n+1}COOH$ (§ 19)

$HCOOH$ Ameisensäure (Ac. formicicum)
CH_3COOH Essigsäure (Ac. aceticum)
C_2H_5COOH Propionsäure
C_3H_7COOH Buttersäure
C_4H_9COOH Valeriansäure usw. usw.

§ 46.

Ameisensäure $H \cdot COOH$.

Vorkommen: In den Ameisen, Brennesseln, Fichtennadeln, in vielen tierischen Sekreten, z. B. Schweiß.

Synthese: Oxydation von Methylalkohol. Ferner aus Chloroform und Kalilauge:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCOOK + 2H_2O + 3KCl.$$

Darstellung: 1. Durch Erhitzen von Oxalsäure bei Gegenwart von Glycerin:

$$\begin{matrix} COOH \\ \cdot \\ COOH \end{matrix} = H \cdot COOH + CO_2.$$

2. Durch Verseifung (§ 11) von NaCN, das neuerdings technisch aus Calciumcyanamid (S. 75) gewonnen wird.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von heftigem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch. Erzeugt auf der Haut Blasen und Geschwüre. Kräftiges Antiseptikum, das neuerdings auch als Konservierungsmittel angewendet wird. In Wasser leicht löslich.

Die Ameisensäure wirkt stark reduzierend, da sie eine Aldehydgruppe enthält (OH · CHO). Durch konz. Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlenoxyd CO und Wasser.

Ihre Salze werden Formiate genannt.

Bleiformiat $Pb(HCOO)_2$ schwer löslich in Wasser.
Quecksilberformiat in der Medizin angewendet.

Formamid $HCONH_2$ (§ 21) aus ameisensaurem Ammonium und Phosphortrichlorid (Wasserabspaltung):

$$HCOONH_4 = HCONH_2 + H_2O.$$

Geht durch weitere Wasserabspaltung in das Nitril der Ameisensäure: Blausäure, über.

$$HCONH_2 = HCN + H_2O.$$

Ameisensäureäthylester $HCOOC_2H_5$.

ClCOOH Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure), nur in Form ihrer Ester bekannt.

§ 47.

Essigsäure.

Vorkommen: In einigen pflanzlichen Säften.

Synthese: durch Oxydation (§ 19) des Äthylalkohols.

Darstellung: 1. durch Gärung aus Alkohol. Alkohol geht in verdünnter Lösung (bis 15%) bei Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen an der Luft mit Hilfe der Essigpilze, z. B. Bacterium aceti, Essigmutter, in Essigsäure über.

Schnellessigfabrikation: Man feuchtet in einem Faß Buchenspäne mit Essig an und läßt dann immer neue Mengen verdünnten Alkohols zutropfen. Dann wird bei Luftzutritt durch die vorhandenen Keime der Alkohol zu Essigsäure oxydiert.

2. Durch trockene Destillation des Holzes (Holzessig). Gemengt mit Aceton, Methylalkohol usw. Reine wasserfreie Essigsäure stellt man aus dem Na-Salz mit konzentrierter Schwefelsäure her.

Eigenschaften: Reine Essigsäure ist eine stark saure, durchdringend riechende Flüssigkeit, in der Kälte zu Krystallen erstarrend, die bei 17° schmelzen (Eisessig). Sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, siedet bei 118°. Stark ätzend.

Die Salze heißen Acetate. Ammoniumacetat. CH_3COONH_4, schweißtreibendes Arzneimittel, *Liquor ammonii acetici*. Gibt bei der Destillation unter Abspaltung von H_2O Acetamid (§ 29).

Eisenoxydacetat. Tief braunrot. Offizinell: *Liquor ferri acetici* (Basisches Salz).

Aluminiumacetat (*Liquor aluminii acetici*, essigsaure Tonerde). Wird zu kühlenden Umschlägen usw. verwendet.

Bleiacetat. Neutrales Salz, Bleizucker. Giftig. Widerlich süß. Seine Lösung nimmt noch Bleioxyd auf und gibt den basischen Bleiessig. Wundwasser zur Kühlung z. B. bei Quetsch- und Brandwunden.

Kupferacetat im Schweinfurter Grün, das außerdem noch Kupferarsenit enthält. Sehr giftige Malerfarbe.

Essigsaures Kupfer nennt man Grünspan: während die sog. Patina oder edler Grünspan (der

grüne Überzug alter Bronzestatuen) aus kohlensaurem Kupfer besteht.

Silberacetat. Weißer Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

Äthylacetat $CH_3COOC_2H_5$ ist der sogenannte **Essigäther.** Leicht bewegliche, erfrischend riechende Flüssigkeit. Dargestellt aus Essigsäure, Alkohol und Schwefelsäure, die als wasserentziehendes Mittel dient (Kondensation, § 8). Durch Alkalien wird er verseift (§ 8).

Acetylchlorid (§ 21) aus Essigsäure und Phosphorpentachlorid:

$$CH_3 \cdot COOH + PCl_5 = CH_3COCl + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{POCl_3} + HCl$$

Flüssigkeit, erstickend riechend, stark ätzend. Durch Wasser zersetzt in Salzsäure und Essigsäure. Gibt mit essigsaurem Natron Essigsäureanhydrid:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COONa \\ \\ CH_3 \cdot COCl \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} \!> O + NaCl.$$

Essigsäureanhydrid oder Acetyloxyd. Flüssigkeit, heftig riechend. Führt leicht in Alkohol- und Aminogruppen Acetylreste ein (ebenso wie Acetylchlorid):

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3CO \\ \\ CH_3CO \end{matrix} \!> O = \begin{matrix} CH_2O \cdot COCH_3 \\ | \\ CH_2O \cdot COCH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Glykol + Essigsäureanhydrid = Diacetylglykol.

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3COCl} = \underset{\text{Acetanilid.}}{C_6H_5NH \cdot COCH_3} + HCl$$

Durch Ammoniak geht das Acetylchlorid in Acetamid über:

$$CH_3COCl + NH_3 = CH_3CONH_2 + HCl.$$

Weiße Krystalle. Schwach basisch. Zerfällt durch Alkali oder Säure in Essigsäure und Ammoniak (Verseifung). Gibt mit Phosphorsäureanhydrid durch

Wasserabspaltung das Nitril (§ 11), Acetonitril oder Methylcyanid CH_3CN.

Im Stamm substituiert sind:

$CH_2Cl \cdot COOH$ Monochloressigsäure (§ 21) durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure im Sonnenlicht. Rhombische Prismen. Wirkt ätzend.

Ähnlich Di- und Trichloressigsäure.

Aus Chloressigsäure mit Ammoniak erhält man die

Aminoessigsäure oder **Glykokoll**

$$CH_2NH_2 \cdot COOH.$$

Wichtiges Spaltungsprodukt vieler Eiweißkörper. Entsteht z. B. beim Kochen von Leim mit Alkalien oder Säuren, ferner aus Glykocholsäure, die in der Galle vorkommt. Als Hippursäure, Benzoylglykokoll im Harn, vor allem der Herbivoren. Methylderivat ist das Sarkosin

$$CH_2 < \begin{matrix} NHCH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

Geht durch salpetrige Säure wie alle Amine in den entsprechenden Alkohol, hier also die Oxyessigsäure oder **Glykolsäure** $CH_2OH \cdot COOH$ über.

Aus Chloressigsäure und Cyankalium entsteht die **Cyanessigsäure**

$$CH_2CN \cdot COOH$$

die beim Verseifen in Malonsäure übergeht (§§ 21, 30).

$$CH_2 < \begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O = CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + NH_3.$$

§ 48.

Höhere Fettsäuren.

Propionsäure C_2H_5COOH.

Aus dem zugehörigen primären Alkohol durch Oxydation. Aus dem Nitril C_2H_5CN (Äthylcyanid) durch Verseifen; ferner durch Gärung aus milchsaurem Kalk.

Flüssigkeit von scharfem Geruch und saurem Geschmack.

Aminopropionsäure, Alanin, Spaltungsprodukt der Eiweißkörper s. § 69.

Buttersäuren. 2 Isomere.

Normalbuttersäure.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Isobuttersäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot COOH.$$

Normalbuttersäure findet sich frei im Schweiß neben anderen höheren Fettsäuren; als Glyzerinester in der Butter, ferner im Lebertran, im Käse.

Entsteht bei der Gärung von Zucker, Stärke usw. durch Bakterien z. B. Clostridium butyricum, auch bei der Fäulnis der Eiweißkörper.

Dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem Geschmack, mit Wasser mischbar.

Ihr Äthylester ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die als Ananasäther verwendet wird (zu Fruchtbonbons).

Isobuttersäure findet sich in vielen Pflanzen, z. B. in Arnica montana, ferner in Römisch-Kamillenöl. Schwer löslich in Wasser.

Valeriansäuren. 4 Isomere.

Normalvaleriansäure $CH_3(CH_2)_3COOH$.

Gewöhnliche Valeriansäure.

$$(CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Im Schweiß, in Valeriana officinalis (Baldrianwurzel). Wirkt ätzend. Ihre Ester finden sich in bukettreichen alkoholischen Getränken. Sie finden in der Parfümerie Verwendung, einige auch in der Heilkunde als Nervenmittel (Valyl usw.).

Kapronsäure $C_5H_{11}COOH$. In der Ziegenbutter.

Kaprylsäure $C_7H_{15}COOH$ } in der Ziegenbutter und
Kaprinsäure $C_9H_{19}COOH$ } im Kokosnußöl.

§ 49.

Einige höhere Fettsäuren bilden als Glycerinester die **Fette**. Das gewöhnliche tierische Fett besteht hauptsächlich aus drei Bestandteilen:

Palmitin[1]) ist der Triglycerinester der Palmitinsäure

$$3C_{15}H_{31}COOH + C_3H_5(OH)_3$$
Palmitinsäure   Glycerin
$$= (C_{15}H_{31}COO)_3C_3H_5 + 3H_2O$$
Palmitin

Analog **Stearin** der Glycerinester der Stearinsäure

$$C_{17}H_{35}COOH.$$

Olein der Glycerinester der ungesättigten Ölsäure

$$C_{17}H_{33}COOH.$$

Palmitin und Stearin sind fest, Olein flüssig. Je nachdem also ein Fett mehr von den ersteren oder dem letzteren enthält, ist seine Konsistenz. Schmalz und Öle enthalten mehr Olein, Talg mehr Stearin. Milchfett (Butter) enthält daneben Glycerinester niederer Fettsäuren (Buttersäure usw.). Die Pflanzenfette (Olivenöl, Palmöl, Sesamöl, Rüböl u. v. a.) enthalten neben den Glyceriden der Palmitin- und Ölsäure noch zahlreiche andere, zum Teil solche der ungesättigten Fettsäuren (§ 62). Die Fette sind löslich in Äther, CS_2, Benzol. Sie bilden sich im Organismus als Reservematerial, das in Zeiten ungenügender Ernährung verbraucht wird (Krankheiten, Winterschlaf).

Das Ranzigwerden der Fette beruht auf einer geringfügigen Verseifung.

Die Fette werden verarbeitet: Auf **Kerzen** und auf **Seife**; als Nebenprodukt entsteht Glycerin.

Zu Kerzen benutzt man die Stearinsäure selbst, die nebenbei auch die Palmitinsäure enthält. Fett wird durch Ausfrierenlassen und Abpressen vom Olein be-

---

[1]) Richtiger als Tripalmitin usw. zu bezeichnen, da auch die Mono- und Diglyceride der Fettsäuren existieren.

freit und der Rückstand, der also vorwiegend aus Palmitin und Stearin besteht, durch Säuren oder durch gespannten Wasserdampf verseift, wobei die Ester in die freie Säure und Glycerin zerfallen. Die Säuren werden dann gereinigt und direkt auf Kerzen verarbeitet. Meist setzt man ihnen etwas Paraffin oder Wachs zu, um das Brüchigwerden zu verhindern. In neuerer Zeit benutzt man ein in den Rizinussamen sich findendes Ferment, Lipase, das Fette bei gewöhnlicher Temperatur in Fettsäure und Glycerin spaltet, im Großbetrieb zur Gewinnung der beiden Produkte.

Seifen sind Kali- und Natronsalze der Fettsäuren. Man benutzt hier sowohl stearinreiche Fette (Talgseifen), als auch oleinreiche (Ölseifen). Die Fette werden mit Kalilauge oder Natronlauge verseift. Hierbei entstehen neben Glycerin die entsprechenden Salze der Fettsäuren, die Seifen. Durch Kalilauge erhält man die sogenannten Schmierseifen; durch Natron die festen Seifen.

Man erhitzt die Fette in großen Kesseln mit Natronlauge und Wasser. Läßt man dann die ganze Mischung erkalten, so fallen die Seifen aus; doch enthalten die auf diese Weise dargestellten Seifen noch sehr viel Wasser und freies Alkali. Sie sind von schlechterer Qualität und heißen Füllseifen. Die besseren Seifen werden aus der heißen Lauge mittels Kochsalzlösung ausgesalzen, enthalten viel weniger Wasser und werden Kernseifen genannt. Die feinsten Seifen werden aus Olivenöl dargestellt (Venetianische Seife). Nach dem eben erwähnten Fermentverfahren benützt man die freien Säuren zur Seifenfabrikation. Man setzt den Seifen vielfach wohlriechende Stoffe oder auch Arzneimittel zu. Carbolseife, Teerseife, Ichthyolseife usw.

In wenig Wasser sind die Seifen löslich, durch viel Wasser werden sie z. T. zerlegt in freies Alkali und saure Fettsäuresalze; auf dem freien Alkali beruht die reinigende Wirkung der Seife.

Ähnlich den Seifen sind die Bleisalze der Säuren, die sogenannten Pflaster, die durch Kochen von Fett mit Bleioxyd dargestellt und in der Medizin vielfach verwendet werden.

Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$ findet sich in tierischen und pflanzlichen Fetten weit verbreitet, sowohl in echten Fetten (Glyceriden) als auch in Wachsen (s. u.). Das sog. Leichenwachs bei Kadavern (Adipocire) besteht größtenteils aus palmitinsaurem Calcium.

Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$. Hauptbestandteil des Rindertalgs.

Die Wachse sind nicht Glycerinester, sondern die einwertiger Alkohole. Palmitinsäurecetylester ist das Walrat, ein in der Kopfhöhle des Pottwals vorkommendes Wachs, Palmitinsäuremyricylester findet sich im Bienenwachs.

Cerotinsäure $C_{26}H_{53}COOH$ ist frei der Hauptbestandteil des Bienenwachses, ihr Cerylester der des chinesischen Wachses.

Nicht zu den eigentlichen Fetten gehörig, sondern Ester eines komplizierten Alkohols, des Cholesterins, sind die Wollfette (Adeps lanae, Lanolin), die aus der ungereinigten Schafwolle dargestellt und als ausgezeichnete, weil etwas Wasser aufnehmende Salbengrundlage viel verwendet werden. Das Cholesterin, dessen Konstitution noch nicht völlig aufgeklärt ist, enthält einen aus mehreren hydrierten Benzolringen bestehenden Kern. Andere äußerlich fettähnliche Substanzen, wie Vaselin, Paraffin usw. haben chemisch nichts mit ihnen zu tun (vgl. S. 50).

§ 50.

Aldehyde.

Allgemeine Formel:

$$RC\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H. \end{matrix}$$

Entstehen durch Oxydation der primären Alkohole (§ 15), ferner durch Reduktion aus den Carbonsäuren,

indem man die Kalksalze mit ameisensaurem Kalk erhitzt (§ 18).

Die Aldehyde und ebenso die Ketone geben mit Phenylhydrazin $H_2N \cdot NHC_6H_5$ sehr charakteristische Verbindungen, die besonders bei den Zuckern große Bedeutung erlangt haben (Emil Fischer). Man nennt sie Hydrazone.

$$R \cdot CH\boxed{O} + \boxed{H_2}N \cdot NHC_6H_5 = RCH : N \cdot NHC_6H_5 + H_2O$$

Formaldehyd $H \cdot CHO$ ist der Aldehyd der Ameisensäure.

Darstellung: Oxydation der Dämpfe von Methylalkohol durch eine glühende Kupferspirale.

Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur nur in Dampfform und in Lösung bekannt. Käufliche Lösung enthält ca. 40 %. Sehr leicht oxydierbar zu Ameisensäure. Reduziert stark, polymerisiert sich leicht zu Paraformaldehyd. Als Formalin wichtiges Desinfektionsmittel und Konservierungsmittel für anatomische Präparate.

Geht mit Basen in einen Zucker über (Formose).

Acetaldehyd $CH_3C\langle{}^{O}_{H}$

aus essigsaurem und ameisensaurem Kalk (s. o.).

$$CH_3COOca + HCOOca^{1)} = CH_3C\langle{}^{O}_{H} + CaCO_3.$$

Leicht bewegliche Flüssigkeit. Sd. 21°. Findet sich im Vorlauf bei der Spiritusrektifikation. Durch starke H_2SO_4 verwandelt er sich in den polymeren **Paraldehyd** $(CH_3CHO)_3$, der als Schlafmittel verwendet wird.

Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht der Trichloraldehyd, das **Chloral** CCl_3COH.

Darstellung: Man leitet Chlor in Äthylalkohol: dabei wirkt das Chlor zunächst nur oxydierend, indem es den Alkohol in Aldehyd verwandelt, dann sub-

---

[1]) ca = ½ Ca.

stituierend, indem es den Aldehyd in Trichloraldehyd verwandelt. Das Produkt wird zur Reinigung mit Schwefelsäure destilliert.

Eigenschaften: Ölige, scharf riechende Flüssigkeit. Reagiert wie ein Aldehyd, geht z. B. durch Oxydation in Trichloressigsäure über. Kalilauge spaltet es in Chloroform und ameisensaures Kali

$$CCl_3COH + KOH = CCl_3H + HCOOK.$$

Es addiert Wasser und bildet **Chloralhydrat** (§ 27)

$$CCl_3 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Weiße Krystalle von kratzendem Geschmack, leicht löslich in Wasser. Wichtiges Schlafmittel.

§ 51.

Ketone.

Allgemeine Formel $R \cdot CO \cdot R^1$.

Entstehen bei der Oxydation sekundärer Alkohole. Auch sie geben mit Phenylhydrazin Hydrazone:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > CO + H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C : N \cdot NHC_6H_5.$$

Dimethylketon: **Aceton** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

Entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes.

Synthese: Aus essigsaurem Kalk durch trockene Destillation.

$$\begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix} > Ca = CH_3COCH_3 + CaCO_3.$$

Bildet sich im Organismus als abnormes Stoffwechselprodukt, insgemein mit Acetessigsäure (S. 90) und β-Oxybuttersäure, z. B. bei Diabetes mellitus. Kommt dann im Harn vor (Acetonurie), ebenso in der Atemluft.

Farblose, obstartig riechende Flüssigkeit. Kp. 56°.

Ein Derivat des Acetons ist das **Sulfonal**, das man als einen Abkömmling eines geschwefelten Acetons auffassen kann.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} SO_2 \cdot C_2H_5 \\ SO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

Schlafmittel. Dargestellt durch Oxydation des aus Aceton $(CH_3)_2CO$ und Äthylmerkaptan C_2H_5SH entstandenen Kondensationsprodukts:

$$(CH_3)_2CO + \begin{matrix} HSC_2H_5 \\ HSC_2H_5 \end{matrix} = (CH_3)_2C < \begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

Ähnlich konstituiert sind Trional und einige andere Schlafmittel.

Cyanverbindungen.

§ 52.

Als Cyanverbindungen faßt man eine sehr wichtige Körperklasse zusammen, die sich vom Cyan $(CN)_2$ ableitet. Seine Wasserstoffverbindung ist die Blausäure. Das Cyan spielt in vielen Verbindungen die Rolle eines Elementes und wird häufig auch Cy geschrieben. Das Cyan selbst ist als das isolierte Radikal **CN** zu betrachten, hat aber die doppelte Molekulargröße $(CN)_2$, ebenso wie das Chlormolekül Cl_2 ist.

Das Cyan vermag auch Halogen, Amino- usw. Derivate zu bilden.

Sehr interessant sind die Isomerieverhältnisse in der Cyangruppe.

Besonders charakteristisch sind endlich die Polymerisationen, die zum Tricyan $(C_2N_2)_3$ und seinen Verbindungen führen, den sogenannten Cyanurverbindungen.

Cyan C_2N_2, $N \vdots C — C \vdots N$.

Vorkommen. In den Hochofengasen.

Bildung. Als Nitril der Oxalsäure (§ 11) aus Oxalsäureamid und Phosphorsäureanhydrid (Wasserentziehung).

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 2H_2O.$$

Darstellung: Aus Quecksilbercyanid durch Erhitzen.

$$Hg(CN)_2 = (CN)_2 + Hg.$$

Eigenschaften: Farbloses Gas, eigentümlich riechend. Ungemein giftig. Brennt mit blauer, purpurgesäumter Flamme. Zerfällt durch Säuren in Oxalsäure und Ammoniak (Verseifung).

§ 53.

Cyanwasserstoff, Blausäure H—C≡N.

Vorkommen: In zahlreichen Samen. HCN ist wahrscheinlich ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Assimilation des Stickstoffes im Stoffwechsel der Pflanze. Es wird in Form von Glykosiden (§ 101) als Reservestoff in vielen Samen abgelagert, bei der Keimung wieder freigemacht und zur Eiweißsynthese verbraucht.

Bildung: 1. Aus dem Amygdalin, einem Bestandteil der bitteren Mandeln, und anderen ähnlichen Glykosiden, durch Spaltung z. B. mit Hilfe des Ferments Emulsin.

2. Als Nitril der Ameisensäure aus Formamid durch Wasserentziehung:

$$HCONH_2 = HCN + H_2O.$$

3. Aus den Cyanmetallen durch stärkere Säuren:

$$KCN + HCl = KCl + HCN$$

ebenso aus gelbem Blutlaugensalz durch verdünnte Schwefelsäure (gewöhnliche Darstellung).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, Kp. 26,5°. Eigentümlicher kratzender Geruch. Mischbar mit Wasser. Sehr giftig.

Offizinell in sehr geringer Menge in *aqua amygdalarum amararum.*

Die Blausäure reagiert nach zwei Formeln, die bei der Blausäure selbst identisch sind (tautomer), bei ihren Derivaten dagegen verschieden. Die Salze scheinen Gemische beider Formeln zu sein, während wir bei den Estern zu scharf voneinander getrennten Körperklassen kommen.

Die Alkylcyanide oder Nitrile leiten sich von der Formel

$$HC \equiv N$$

mit dreiwertigem Stickstoff ab, haben also die Konstitution:

$$RC \equiv N$$

die Isonitrile (§ 11) sind Derivate der Formel

$$R - N \vdots C$$

mit fünfwertigem Stickstoff.

Bei den Nitrilen ist also der Alkylrest R an den Kohlenstoff gebunden; deshalb geben sie bei der Verseifung Säuren:

$$RCN + 2H_2O = RCOOH + NH_3.$$

Bei den Isonitrilen dagegen ist das Alkyl am Stickstoff; sie geben deshalb bei der Verseifung Amine:

$$RNC + 2H_2O = RNH_2 + HCOOH$$

und lassen sich auch aus den Aminen darstellen (§ 44).

Salze der Blausäure:

Cyankalium.

Darstellung: Man erhitzt gelbes Blutlaugensalz zum Schmelzen, am besten unter Zusatz von etwas Pottasche.

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + Fe + 2C + N_2.$$

Eigenschaften: Farblose, zerfließliche Würfel, in Wasser leicht löslich, sehr giftig. Fällt fast alle Metallsalze, doch lösen sich die Niederschläge im Überschuß des Fällungsmittels meist wieder auf unter Bildung von Doppelcyaniden.

Anwendung: In der Photographie; in der Galvanoplastik als Lösungsmittel der Schwermetallsalze.

Cyansilber ist dem Chlorsilber sehr ähnlich.

Cyanquecksilber dient zur Darstellung von Cyan.

§ 54.

Doppelcyanide.

Die meisten Doppelcyanide (s. o.) spalten mit Säuren wieder Blausäure ab, z. B. das in der Gal-

vanoplastik wichtige Cyansilber-Cyankalium AgCN, KCN. Einige sind indessen anders gebunden; sie geben mit Säuren keine Blausäure, sondern eigentümliche komplizierte Säuren. Besonders wichtig die Eisendoppelcyanide,

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz $K_4Fe(CN)_6$.

Bildung: durch Auflösen von Eisen in Cyankalium.

Darstellung: Früher hauptsächlich durch Glühen stickstoffhaltiger tierischer Abfälle, z. B. Leder, mit Pottasche und Eisen. Jetzt gewinnt man das Blutlaugensalz fast ausschließlich aus Gasreinigungsmasse, die einen großen Teil des Cyans des Rohgases als Berliner Blau enthält.

Eigenschaften: Zitronengelbe Tafeln, in Wasser leicht löslich; nicht giftig. Gibt mit HCl die Ferrocyanwasserstoffsäure, H_4FeCy_6, als deren Kaliumsalz es also aufzufassen ist.

Durch Einleiten von Chlor in seine wässerige Lösung wird ihm Kalium entzogen, es entsteht

Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz $K_3Fe(CN)_6$.

Rote Prismen, leicht in Wasser löslich. Es gibt mit Säuren die Ferricyanwasserstoffsäure H_3FeCy_6.

Am wichtigsten sind die Verbindungen, die die beiden Blutlaugensalze mit Eisensalzen ergeben:

	Eisenoxydulsalze	Eisenoxydsalze
Gelbes Blutl.	weißer Niederschlag	**Berliner Blau**
Rotes Blutl.	Turnbulls Blue	braune Färbung

Berliner Blau (unlöslich) $Fe_4Fe_3Cy_{18}$ geht durch überschüssiges Ferrocyankalium in das lösliche Berliner Blau über. Wichtiger Farbstoff.

Diese Reaktion dient zum Nachweis des N in organischen Stoffen, s. S. 2:

In allen diesen Substanzen ist das Eisen durch die gewöhnlichen Methoden nicht nachweisbar.

§ 55.

Halogen- und Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Chlorcyan $CNCl$. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Kp. 15°.

Analog Brom- und Jodcyan, beide fest.

Cyanurchlorid, polymer dem Chlorcyan. $(CN)_3Cl_3$.

Cyansäure $CONH$, Flüssigkeit, sehr zersetzlich.

Cyanursäure $(CNOH)_3$.

Cyansaures Ammoniak.

Theoretisch wichtig wegen seiner Umwandlung in den ihm isomeren Harnstoff beim Erhitzen (Wöhler 1828).

$$CONH_4 = CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

(erste Synthese einer „organischen“ Substanz aus anorganischen Stoffen).

Von der Cyansäure leiten sich zwei isomere Reihen von Derivaten ab. Bei der Cyansäure selbst und ihren Salzen sind beide Formen tautomer, d. h. es gibt nur eine Cyansäure, aber in den Estern werden sie isomer.

Die gewöhnlichen Cyansäureester, die sogenannten Isocyansäureester leiten sich ab vom Typus:

$$O:C:N \cdot H$$

haben also die Formel:

$O:C:N—R$, d. h. ihr Alkyl sitzt am Stickstoff; die andern, die Cyanätholine, leiten sich ab von der Formel:

$$N \vdots C — O — H$$

haben also das Alkyl am Sauerstoff. Analog verhalten sich die Derivate der geschwefelten Cyansäure, der Sulfocyansäure. Hier ist der Sauerstoff der

Cyansäure durch Schwefel ersetzt. Wir haben auch hier eine Säure mit zwei Reihen von Estern.

Sulfocyansäure CSNH. Gelbliche Flüssigkeit.

Sulfocyankalium, **Rhodankalium** CSNK.

Aus gelbem Blutlaugensalz und Schwefel.

Farblose Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt mit Eisenoxydsalzen eine blutrote Färbung. Findet sich im Speichel.

Rhodanammonium wird in der Färberei verwendet.

Rhodanester, Sulfocyansäureester haben die Formel

$$N \vdots C - S - R,$$

haben also ihr Alkyl am Schwefel. Isomer damit sind die **Senföle**

$$S : C : N - R.$$

Am bekanntesten Allylsenföl $S : C : N \cdot C_3H_5$ im schwarzen Senfsamen (s. S. 82). Zahlreiche andere in anderen Pflanzen. Die Senföle haben das Alkyl am Stickstoff und entstehen synthetisch aus den dazugehörigen primären Aminen (§ 11) durch Schwefelkohlenstoff.

Cyanamid $CN \cdot NH_2$ aus Chlorcyan und Ammoniak:

$$CNCl + NH_3 = CNNH_2 + HCl.$$

Geht durch Wasseraufnahme in Harnstoff über:

$$CN \cdot NH_2 + H_2O = CO <\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Calciumcyanamid $CN \cdot N : Ca$ wird technisch gewonnen aus Kohle und Kalk im elektrischen Ofen bei Anwesenheit von Stickstoff. Wichtiger Düngerstoff.

§ 56.

Kohlensäurederivate.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure von der Formel

$$CO <\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \text{ oder } H_2CO_3$$

Die Kohlensäure zerfällt beim Abscheiden aus ihren Salzen sofort in Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) und Wasser:

$$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O.$$

Ihre Salze werden bei der anorganischen Chemie besprochen, ihre Chloride, Amide, Ester usw. dagegen gehören zur organischen. Die Kohlensäure bildet wie jede zweibasische Säure zwei Reihen von Derivaten, einfach substituierte und doppelt substituierte

$$CO \lt \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix}$$

Äthylkohlensäure

$$CO \lt \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Kohlensäureäthylester

$$CO \lt \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}$$

Carbaminsäure (Aminokohlensäure)

$$CO \lt \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Kohlensäureamid (Carbamid, Harnstoff) usw.

Monochlorid der Kohlensäure, Chlorkohlensäure $CO \lt \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$, nur als Ester bekannt.

Heißt auch Chlorameisensäureester $ClCOOC_2H_5$. Reagiert wie ein Säurechlorid.

Kohlensäurechlorid, Carbonylchlorid, Chlorkohlenoxyd, **Phosgen**, $COCl_2$. Aus Kohlenoxyd + Chlor. Farbloses Gas von stechendem Geruch.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorderivate der Kohlensäure entstehen die Amide.

Carbaminsäure $CO \lt \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}$ nur in Salzen beständig.

Carbaminsaures Ammoniak direkt aus Kohlendioxyd und trockenem Ammoniak:

$$CO_2 + 2NH_3 = CO<{NH_2 \atop ONH_4}$$

in die es beim Erhitzen wieder zerfällt.

Carbaminsäureäthylester, **Urethan**

$$CO<{NH_2 \atop O \cdot C_2H_5}$$

Große Tafeln. Schlafmittel. Auch andere Schlafmittel leiten sich von der Carbaminsäure ab, resp. vom Harnstoff (S. 99).

§ 57.

Harnstoff, Carbamid.

$$CO<{NH_2 \atop NH_2}$$

Vorkommen: Im Harn. Er ist das Endprodukt der Spaltung der Eiweißkörper bei Säugetieren; entsteht in der Hauptsache nicht direkt, sondern wird synthetisch aus Ammoniumcarbonat gebildet. Der erwachsene Mensch produziert täglich ca. 30 g.

Synthesen: Aus cyansaurem Ammonium durch Erhitzen (Wöhler 1828).

Aus Phosgen und Ammoniak.

Darstellung: Aus Harn durch Eindampfen und Ausscheidung durch Salpetersäure.

Eigenschaften: Lange rhombische Prismen, geruchlos, von kühlendem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther. Wird als Säureamid beim Kochen mit Alkalien und Säuren verseift.

Harnstoff ist eine schwache Base, bildet mit Säuren Salze. Ferner gibt er charakteristische Doppelsalze, z. B. Harnstoff-Quecksilberchlorid.

Der Harnstoff wird durch salpetrige Säure oder unterbromigsaures Kali in CO_2. H_2O und Stickstoff zerlegt. Darauf beruht die Hüfnersche Harnstoffbestimmung, indem der so gebildete Stickstoff über Kalilauge aufgefangen und gemessen wird. Eine andere Bestimmung ist die Liebigsche. Harnstoff wird in

alkalischer Lösung mit Quecksilbernitrat titriert. Solange nun Harnstoff vorhanden ist, bildet sich das Doppelsalz, das in Wasser löslich ist. Sobald aber der Harnstoff verbraucht ist, erzeugt der nächste Tropfen Quecksilbernitrat einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd. Zur Bestimmung im Harn dient jetzt gewöhnlich die Methode Moerner-Sjöqvist; ihr Prinzip beruht auf der Fällung der anderen Substanzen mit $BaCl_2$ und $Ba(OH)_2$ und Extraktion des H. mit Äther-Alkohol, der dann filtriert und eingedampft wird, so daß der H. zurück bleibt.

Der Harnstoff im Harn zersetzt sich beim Stehen in kohlensaures Ammonium und zwar durch Bakterien (faulige Gärung des Harns). Schon am Geruch erkennbar. Der faule Urin wird in der Färberei als Beize und als Dünger verwendet. Bei krankhaften Zuständen tritt die Gärung schon in der Blase ein.

Bestandteile des Harns. Der Harn reagiert normalerweise beim Menschen sauer. Er enthält Harnstoff, Harnsäure, ferner von Mineralsäuren Salzsäure als Kochsalz, Schwefelsäure als Spaltungsprodukt schwefelhaltiger Eiweißstoffe, Phosphorsäure. Von organischen Stoffen ferner in geringer Menge Purinbasen (Xanthin usw.), Kreatinin, Phenole und Indoxylderivate an H_2SO_4 gebunden (gepaarte Schwefelsäuren), Hippursäure, an Metallbasen Kalium, Natrium, Magnesium, Eisen, Calcium usw. Nachgewiesen wird Harnstoff durch die oben erwähnten Methoden, Salzsäure durch Silbernitrat, Schwefelsäure durch Chlorbarium, Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat.

Pathologisch finden sich im Harn:

Zucker bei Diabetes mellitus.

Nachweis: a) durch die Trommersche Probe. Harn mit Natronlauge und einigen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung oder mit Fehlingscher Lösung (Kupfersulfat und Seignettesalz) versetzt und erwärmt. Gelbrote Ausscheidung von Kupferoxydul, wenn Zucker vorhanden ist;

b) die Böttgersche Probe. Wismutnitrat wird zu metallischem Wismut reduziert, schwarze Ausscheidung, sehr empfindlich;

c) die Phenylhydrazinprobe. Kochen mit Essigsäure und Phenylhydrazin; bei Gegenwart von Zucker gelbe Osazonkrystalle (s. § 80).

Quantitative Methoden:

a) Titration mit Fehlingscher Lösung;
b) Polarisation (Saccharimeter);
c) Gärungsprobe. Harn wird mit Hefe versetzt und die entstandene Kohlensäure gemessen.

Eiweiß wird u. a. nachgewiesen durch Erhitzen mit Salpetersäure. Flockige Ausscheidung.

Wichtige pathologische Harnbestandteile sind ferner Gallenfarbstoffe, Eiweißspaltprodukte (Aminosäuren), Aceton, Acetessig-

säure, β-Oxybuttersäure; ferner finden sich noch vereinzelt andere Stoffe im Harn, z. B. manche Arzneimittel, entweder unverändert oder gebunden, z. B. Phenol (Carbolsäure) als Phenylschwefelsäure, Benzoesäure als Hippursäure usw.

§ 58.

Biuret $NH<\begin{matrix}CO-NH_2\\CO-NH_2\end{matrix}$

entsteht durch Erhitzen von Harnstoff. Gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine schöne rotviolette Farbe (Biuretreaktion). Diese Reaktion geben auch andere Verbindungen ähnlicher Konstitution, namentlich einige Eiweißspaltprodukte (s. d.).

Ein Derivat des Harnstoffs ist ferner das

Guanidin $C(NH)<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$

das aus ihm durch Ersatz des Sauerstoffs durch NH, die sogenannte Imidogruppe, entsteht, also auch Imidoharnstoff genannt wird.

Bildung: Durch Oxydation des Guanins (§ 76).

Aus Cyanamid und Ammoniak:

$$CN \cdot NH_2 + NH_3 = C(NH)<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Darstellung: Aus Sulfocyanammonium durch Erhitzen.

Eigenschaften: Starke Base, bildet schöne Salze.

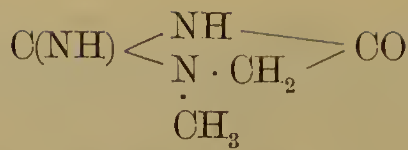
Das Methylderivat einer Guanidinessigsäure

$$C(NH)<\begin{matrix}NH_2\\NH \cdot CH_2 \cdot COOH\end{matrix}$$

ist das **Kreatin**

$$C(NH)<\begin{matrix}NH_2\\N \cdot CH_2 \cdot COOH\\ \cdot \\ CH_3\end{matrix}$$

das im Muskelfleisch vorkommt und aus Liebigs Fleischextrakt zu gewinnen ist. Geht durch Wasserabspaltung in

Kreatinin 

über, das ständig im Harn vorkommt. Neuerdings hat man noch eine Reihe ähnlicher Basen aus Fleischextrakt und Harn gewinnen können.

Eine Guanidinaminovaleriansäure ist das Arginin, ein Spaltungsprodukt der Eiweißsubstanzen (§ 102).

Ungesättigte Verbindungen.

§ 59.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

$CH_2:CH_2$ Äthylen
$CH_3 \cdot CH:CH_2$ Propylen
C_4H_8 Butylene (4 Isomere) usw.

Methylen CH_2 ist nicht existenzfähig.

Diese Kohlenwasserstoffe, die man **Olefine** nennt, entstehen aus den einwertigen Alkoholen durch Wasserabspaltung:

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O,$$

oder aus den Monohalogeniden durch Abspaltung von Halogenwasserstoff vermittelst alkoholischen Kalis.

$$C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl.$$

Sie addieren äußerst leicht, Halogene, Halogenwasserstoff, Wasser usw.

Die niederen Glieder sind Gase, die höheren flüssig.

Äthylen, „ölbildendes Gas". Im Leuchtgas 4—5 %. Verbrennt in Chlor. Leicht zu Äthan zu reduzieren.

Seine Substitutionsprodukte leitet man vom Radikal C_2H_3—· dem Vinyl ab, z. B. C_2H_3Cl, Vinylchlorid. Sie entstehen aus Acetylen durch Anlagerung.

Propylen C_3H_6. Gas. Seine Substitutionsprodukte leiten sich ab vom Radikal C_3H_5, dem Allyl, z. B. Allylchlorid C_3H_5Cl, Allylalkohol C_3H_5OH.

Es gibt auch Kohlenwasserstoffe mit zwei doppelten Bindungen, z. B. Isopren

$$\begin{matrix} H_2C \\ H_3C \end{matrix} \!\!> C \cdot CH : CH_2,$$

das als Ausgangsmaterial für die Darstellung von künstlichem Kautschuk neuerdings sehr große Bedeutung erlangt hat.

§ 60.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. Acetylenreihe.

$CH \vdots CH$ Acetylen.
$CH_3C \vdots CH$ Allylen.
C_4H_6 Crotonylen usw.

Entstehen aus den Olefinen ebenso wie diese aus den Paraffinen: durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels alkoholischen Kalis:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 2HCl.$$

Sie sind ebenfalls zu Additionsreaktionen geneigt und gehen dadurch zunächst in Olefinderivate, dann in Paraffinderivate über. Diejenigen, welche die Gruppe $-C \vdots CH$ enthalten, haben die Eigentümlichkeit, sehr explosive Silber- und Kupferverbindungen zu geben.

Acetylen $CH \vdots CH$.

Vorkommen: In geringer Menge im Leuchtgas.

Bildung: Bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases (z. B. beim Durchschlagen des Bunsenbrenners).

Darstellung: 1. Aus Chloroform und glühendem Kupfer oder Natrium (ganz analog wie die Paraffine aus den Mono-, die Olefine aus den Dihalogeniden).

$$2CHCl_3 + 6Na = HC \vdots CH + 6NaCl.$$

2. Aus seinem Calciumsalz, dem Calciumcarbid CaC_2 (aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen) durch Wasser. $CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$.

Eigenschaften: Giftiges Gas, das mit hellleuchtender, stark rußender Flamme brennt. In reinem Zustande schwach angenehm riechend, bei gewöhnlicher Darstellung rührt der unangenehme Geruch von einer Beimengung von Phosphorwasserstoff her. Wird vielfach als Leuchtgas verwendet.

Acetylenkupfer $C_2Cu_2 + H_2O$ roter, äußerst explosiver Niederschlag, in Wasser unlöslich (sehr empfindliche Reaktion auf Acetylen). Bildet sich manchmal in kupfernen Gasröhren und ruft dann mitunter heftige Explosionen hervor.

Acetylensilber, dem Kupfersalz analog.

Allylen $CH_3C:CH$ geht durch Addition in die Allylverbindungen über.

§ 61.

Allylalkohol C_3H_5OH.

Darstellung: Aus Glycerin durch Oxalsäure (Wasserabspaltung und Reduktion).

$$\underset{\text{Glycerin.}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH} = CH_2:CH \cdot CH_2OH + H_2O + O$$

Stechend riechende, die Schleimhäute heftig angreifende Flüssigkeit.

Allylsulfid aus Allyljodid und Schwefelkalium ist ein Thioäther. $2C_3H_5J + K_2S = (C_3H_5)_2S + 2KJ$. Hauptbestandteil des Knoblauchöls.

Allylsenföl, C_3H_5NCS (vgl. S. 75).

Hauptbestandteil des Senföls. Im Senfsamen findet sich das Glykosid (§ 101) Sinigrin, das durch das gleichzeitig darin enthaltene Ferment Myrosin in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl zerlegt wird.

Allylaldehyd $CH_2:CH \cdot CHO$ ist der dem Allylalkohol entsprechende ungesättigte Aldehyd; wird wegen seines stechenden, die Schleimhäute schon in geringen Mengen heftig reizenden Geruchs als **Akrolein** (acer scharf, olere riechen) bezeichnet.

Entsteht bei der Destillation von Glycerin und auch der Fette. Der Geruch beim Auslöschen einer Kerze

und des angebrannten Fettes rührt von Akrolein her. Aus seinem Dibromid $CH_2Br \cdot CHBr \cdot COH$ hat Emil Fischer synthetisch Traubenzucker aufgebaut.

§ 62.

Ungesättigte Säuren.

$C_nH_{2n-1}COOH.$

Ölsäurereihe.

Sie entstehen aus den Fettsäuren, wie die Olefine aus den Paraffinen: aus den Bromprodukten durch Bromwasserstoffabspaltung mit alkoholischem Kali.

Akrylsäure aus α-Brompropionsäure:

$$CH_3CHBr \cdot COOH = CH_2 : CH \cdot COOH + HBr$$

natürlich auch aus dem zugehörigen Aldehyd, dem Akrolein, durch Oxydation.

Crotonsäure

$CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$ im Crotonsamen.

Die wichtigste Säure dieser Reihe ist die **Ölsäure**

$$C_{17}H_{33}COOH.$$

Kommt als Triglycerinester in den Fetten vor **(Olein).** Das Olein ist flüssig und bildet den Hauptbestandteil der flüssigen Fette (§ 49), z. B. des Olivenöls. Durch Verseifen wird aus dem Olein die Ölsäure hergestellt. Farbloses Öl.

Ihr Natriumsalz ist die Venetianische Seife.

Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ im Leinöl, hat 2 doppelte Bindungen. Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ bildet als Glycerinester das Ricinusöl.

Mehrwertige Alkohole.

§ 63.

Sie entstehen ganz analog den einwertigen aus den Dihalogeniden der Grenzkohlenwasserstoffe und zeigen alle Reaktionen der einwertigen Alkohole.

Glykol CH_2OH
$\cdot$
CH_2OH.

Aus Äthylenbromid und kohlensaurem Kali (Oxydationsprodukte s. § 27, 28).

§ 64.

Ein dreiwertiger Alkohol ist das **Glycerin**

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH.$$

Vorkommen: Als Ester in den Fetten; ferner als Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung.

Synthese: Nach ganz normaler Reaktion aus Propyltrijodid:

$$CH_2J \cdot CHJ \cdot CH_2J + 3H_2O$$
$$= CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + 3HJ.$$

Darstellung: durch **Verseifung der Fette** mit Schwefelsäure. Dann findet sich das Glycerin als Schwefelsäureester in der Lösung. Dieser wird durch Kochen mit Kalk zerlegt, der schwefelsaure Kalk abfiltriert und das Glycerin mit Wasserdampf überdestilliert und gereinigt. Eine andere Darstellung ist Spaltung der Fette durch das Enzym des Ricinussamens (§ 49).

Eigenschaften: Farblose, zähe Flüssigkeit, erstarrt erst bei starker Kälte. Rein süßer Geschmack, ungiftig. Löst sich nicht in Äther, ist aber in jedem Verhältnis mit Alkohol und Wasser mischbar.

Verwendung: Das Glycerin wird im Großbetriebe hergestellt und findet mannigfache Verwendung:

Als Zuckersurrogat zu Likören, Kunstweinen usw. Wegen seiner Eigenschaft, nicht einzutrocknen, zu Stempelfarben und, mit Leim gemischt, zu Buchdruckwalzen; als „Sperrflüssigkeit“ für Gasuhren, da es nicht einfriert. Ferner zu Seifen, als Heilmittel, vor allem aber zur Darstellung von Nitroglycerin und in der Farbstofftechnik. Am wichtigsten sind die Ester, die das Glycerin als dreiwertiger Alkohol bildet.

§ 65.

Ester der Salpetersäure.

Nitroglycerin = Glyceryltrinitrat.

$$C_3H_5 \begin{cases} ONO_2 \\ ONO_2 \\ ONO_2 \end{cases}$$

Darstellung: Aus Glycerin, konz. Schwefelsäure und Salpetersäure.

Eigenschaften: Farbloses Öl, in Wasser unlöslich. Giftig. Verbrennt ohne Explosion, explodiert aber bei Stoß oder Schlag aufs heftigste.

Verwendung: Man läßt es von Kieselgur (Infusorienerde) aufsaugen. Dann bildet es das sogenannte **Dynamit**, das gegen Stoß unempfindlich ist und nur durch Knallquecksilber (das Quecksilbersalz der Knallsäure C:N(OH) zur Explosion gebracht werden kann.

§ 66.

Vier- und höherwertige Alkohole.

Ein vierwertiger Alkohol ist der Erythrit $C_4H_6(OH)_4$, der in vielen Flechten vorkommt und zwar als Ester der Orsellinsäure.

Fünfwertige Alkohole. Pentite. $C_5H_7(OH)_5$. Es gibt verschiedene stereomere Pentite:

Arabit aus der zugehörigen Arabinose durch Reduktion (d-Arabit und l-Arabit, optisch aktiv).

Xylit analog aus Xylose.
Adonit analog aus Ribose kommt auch in der Natur vor. } (Fischer).

Sechswertige Alkohole. $C_6H_8(OH)_6$.

Mannit hauptsächlich im Saft der Mannaesche Fraxinus ornus, der Manna. Entsteht durch Reduktion von Fruchtzucker und bei der „schleimigen Gärung" aus Traubenzucker. Schmeckt süß.

Auch hier kennt man d-Mannit (der natürlich vorkommende) und l-Mannit. Ersterer dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts, letzterer nach links. Ein Gemisch beider ist der inaktive Mannit (d, l-Mannit).

Ihm stereomer:

Sorbit. In den Vogelbeeren; durch Reduktion von Traubenzucker.

Dulcit. Vielfach in der Natur. Durch Reduktion von Galaktose.

Talit durch Reduktion der Talose, eines von E. Fischer synthetisch hergestellten Zuckers, desgl. Idit aus Idose.

Siebenwertig ist der Perseit, $C_7H_9(OH)_7$, in den Samen von Laurus Persea. Synthetisch dargestellt von E. Fischer aus Zuckern. Acht- und neunwertige Alkohole, z. B. Mannooktit, Mannononit, von E. Fischer synthetisch hergestellt.

Einfachster Oxyaldehyd ist der Glykolaldehyd $CH_2OH \cdot CHO$, gleichzeitig einfachster Zucker (Diose).

Ein zweiwertiger Aldehyd ist das

Glyoxal, COH
|
COH

das aus Glykol durch vorsichtige Oxydation entsteht. Es kann 2 Moleküle Blausäure anlagern (§ 18) und bildet ein sogenanntes Dicyanhydrin.

$$\begin{array}{l} CH<^{OH}_{CN} \\ | \\ CH<^{OH}_{CN} \end{array}$$

Dies ist das Nitril der Weinsäure, in die es beim Verseifen übergeht.

§ 67.

Kompliziertere Aminoverbindungen.

Die mehrsäurigen Amine haben mehrere NH_2-Gruppen. Entstehen aus den Chlorprodukten durch Ammoniak.

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH_2 \\ | \\ CH_2 - NH_2 \end{array} \quad \text{Äthylendiamin.}$$

Die höheren entstehen bei der Fäulnis der Eiweißstoffe durch Abspaltung von CO_2 aus den Aminosäuren, so aus Ornithin Putrescin, Tetramethylendiamin $NH_2(CH_2)_4NH_2$ und aus Lysin das Kadaverin (Pentamethylendiamin) $NH_2(CH_2)_5NH_2$.

Im menschlichen Organismus findet sich Cholin, Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd: (§ 44) Additionsprodukt von Trimethylamin und Glykol:

$$N \begin{cases} \equiv (CH_3)_3 \\ - CH_2 \cdot CH_2OH \\ - OH \end{cases}$$

z. B. in der Galle. In einer esterartigen Verbindung mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren bildet es das Lecithin, das im Eidotter, im Gehirn vorkommt und wahrscheinlich eine große Bedeutung im Zellstoffwechsel besitzt. Es ist aber noch nicht mit Sicherheit rein dargestellt. Wahrscheinlich ist das sog. Lecithin ein Gemisch mehrerer ähnlich gebauter Stoffe von folgendem Grundtypus.

$$\text{Glycerin} \left\{ \begin{array}{l} CH_2 - \text{Fettsäure} \\ | \\ CH - \text{Fettsäure} \\ | \\ CH_2 - \text{Phosphorsäure} - \text{Cholin} \end{array} \right.$$

Schon bei diesem „Normaltyp" des Lecithins können verschiedene Fettsäuren vorhanden sein; es gibt aber außerdem noch eine ganze Reihe ähnlicher Stoffe (Phosphatide), die auch andere Basen enthalten. Genauer sind nur wenige bekannt, z. B. Cuorin, Kephalin. Es gibt auch Phosphatide mit mehreren P-Atomen.

Ein Produkt, das aus dem Cholin durch Wasserabspaltung entsteht, ist das Trimethylvinylammoniumhydroxyd, Neurin, ein heftiges Leichengift (Ptomain).

$$(CH_3)_3N < \begin{array}{l} CH : CH_2 \\ OH \end{array}$$

Taurin, Aminoäthylsulfosäure,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot SO_3H \end{array}$$

an Cholsäure gebunden als Taurocholsäure in der Galle, entsteht im Tierkörper aus dem Cystin der Eiweißstoffe (§ 69).

§ 68.

Alkoholsäuren.

Die Alkoholsäuren oder Oxysäuren vereinigen die Charaktere einer Säure mit denen eines Alkohols. Sie entstehen ganz normalerweise aus den Chlorprodukten der Fettsäuren durch Alkalien (Wasseraufnahme).

Oxyessigsäure, **Glykolsäure** aus Monochloressigsäure oder durch Oxydation des Glykols. Findet sich in unreifen Früchten. Geht bei weiterer Oxydation in Oxalsäure über (§ 27).

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} + 2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O.$$

Oxypropionsäuren; Milchsäuren:

a) α-Oxypropionsäure, **gewöhnliche Milchsäure.** Äthylidenmilchsäure.

$$CH_3CHOH \cdot COOH.$$

Vorkommen: In saurer Milch, sauren Gurken, im Sauerkraut, im abnormen Magensaft; sie entsteht dort durch Gärung von Kohlehydraten bei Gegenwart von Eiweißstoffen, vermittelt durch verschiedene Bazillen, z. B. Bacillus acidi lactici (§ 80). Auch sonst im Tierkörper vielfach gefunden (s. u.).

Synthese: Aus Brompropionsäure durch Alkalien.

Darstellung: Man läßt Rohrzucker bei Gegenwart von faulendem Käse gären und isoliert die Milchsäure als Zinksalz, das dann durch H_2S zerlegt wird.

Eigenschaften: Nur in wässeriger Lösung bekannt, da sie beim Trocknen in ihr Anhydrid übergeht.

Die konzentrierte Lösung von Milchsäure wirkt energisch ätzend.

Die Milchsäure enthält ein *asymmetrisches Kohlenstoffatom*, da ihr Kohlenstoffatom *vier verschiedene* Gruppen gebunden hat:

$$
\begin{array}{c}
\phantom{CH_3 - {}}OH\phantom{{} - H} \\
\phantom{CH_3 - {}}|\phantom{{} - H} \\
CH_3 - C - H \\
\phantom{CH_3 - {}}|\phantom{{} - H} \\
\phantom{CH_3 - {}}COOH
\end{array}
$$

folglich gibt es zwei *stereomere* Modifikationen. Die *gewöhnliche Milchsäure* (*Gärungsmilchsäure*) ist ein *Gemisch beider*; man kennt aber auch die *rechtsdrehende* Modifikation, die sog. *Fleischmilchsäure* oder Paramilchsäure, die im Tierkörper (Muskeln usw.) sich findet, und auch die „Links“milchsäure, die aus der inaktiven durch einen bestimmten Bacillus entsteht.

Die *Milchsäuregärung* wird durch eine ganze Reihe von Bakterien verursacht, die aus Zuckern Milchsäure bilden, so z. B. Bac. acidi lactici. Die Zersetzung von Zucker in Milchsäure durch ein Ferment spielt vermutlich auch bei der Umwandlung des Zuckers im normalen Stoffwechsel der Tiere eine große Rolle.

b) β-Oxypropionsäure, *Äthylenmilchsäure*, *Hydrakrylsäure*:

$$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

aus β-Brompropionsäure, geht durch Wasserabspaltung in Akrylsäure über.

β-Oxybuttersäure $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$, als wichtiger Harnbestandteil bei schwerer Zuckerkrankheit und anderen Stoffwechselstörungen (Acidosis). Entsteht wohl durch Reduktion aus Acetessigsäure (s. unten).

Die Oxysäuren stehen in nahen chemischen und physiologischen Beziehungen zu den **Ketonsäuren**, in

die sie bei der Oxydation als sekundäre Alkohole (§ 18) übergehen.

Die einfachste ist die Brenztraubensäure, die aus Milchsäure entsteht:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH + O = CH_3 \cdot CO \cdot COOH + H_2O.$$

Sie entsteht auch durch trockene Destillation der Traubensäure.

Aus β-Oxybuttersäure entsteht **Acetessigsäure** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$. Dieser Stoff ist physiologisch sehr wichtig insofern, als er wahrscheinlich ein normales Stoffwechselzwischenprodukt der Fettsäuren und auch der Aminosäuren darstellt. In der Norm wird sie weiter zersetzt; bei pathologischen Zuständen (Diabetes) bleibt sie unzersetzt, resp. geht durch Reduktion in β-Oxybuttersäure über, mit der sie dann zusammen im Harn erscheint. Ferner entsteht durch Abspaltung von CO_2 Aceton (§ 51). (Näh. s. Grundriß der Biochemie.)

Wahrscheinlich entstehen im Stoffwechsel vorübergehend noch andere Ketonsäuren aus den Aminosäuren durch Oxydation, doch ist darüber Sicheres noch nicht bekannt.

Auch die Brenztraubensäure spielt nach neueren Arbeiten vielleicht eine große physiologische Rolle bei der Gärung der Zucker. Sie ist selbst durch Hefe vergärbar, indem Acetaldehyd + CO_2 entsteht:

$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH \longrightarrow CH_3CHO + CO_2.$$

Unter bestimmten Bedingungen läßt sich aber auch Äthylalkohol erhalten. Vielleicht ist also die Brenztraubensäure eins der hypothetischen Zwischenprodukte (§ 80) der Gärung, da sie ja auch leicht in Milchsäure übergeht.

§ 69.
Aminosäuren

sind sehr wichtig als Spaltprodukte der Eiweißsubstanzen (s. d.). Man findet dabei außer Glykokoll (§ 47) noch:

l-Aminopropionsäure (Alanin), nebst ihrem Phenylderivat (Phenylalanin).

d-Aminovaleriansäure (Valin).

Aminokapronsäuren (**l-Leucin** und Isoleucin).

ferner auch Diaminosäuren:

Diaminovaleriansäure (Ornithin),

Diaminokapronsäure **(Lysin).**

Ein kompliziertes Derivat des Ornithins ist das **d-Arginin.**

Auch Aminoderivate zweibasischer Säuren finden sich bei der Eiweißspaltung (s. § 71).

Eine Aminomilchsäure ist das Serin, ebenfalls ein Eiweißspaltprodukt.

$$CH_2(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH.$$

Analog das l-Cystein, Aminothiomilchsäure $SH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. Oxydiert sich schon an der Luft zu **l-Cystin**, einem wichtigen schwefelhaltigen Eiweißspaltprodukt.

$$\begin{array}{l} S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H \\ | \\ S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H \end{array}$$

Andere Aminosäuren leiten sich von ringförmigen Gebilden ab, so das Prolin, das Histidin, Tryptophan, Phenylalanin, Tyrosin. (Vgl. §§ 83, 91, 100.) Alle aus Proteinen gewonnenen Aminosäuren sind optisch aktiv, außer Glykokoll.

Durch systematische Aneinanderkupplung solcher Aminosäuren ist es Emil Fischer gelungen, Substanzen zu gewinnen, die er Polypeptide nennt, und in denen die Carboxylgruppe einer Aminosäure säureamidartig mit der Aminogruppe einer anderen verbunden ist, z. B. Alanylglykokoll:

$$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot \mathbf{CO} \cdot \mathbf{NH} \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

Er hat so schon bis zu 18 Aminosäuren aneinander gebunden. Die so erhaltenen Substanzen gleichen sehr erheblich den Albumosen und Peptonen, die durch schwachen Abbau des Eiweiß, z. B. durch das Pepsin des Magens entstehen. Man kann sie geradezu als synthetische Peptone bezeichnen. Sie zeigen verschie-

dene eiweißähnliche Reaktionen (Biuretreaktion, Aussalzung mit Ammonsulfat, Spaltbarkeit durch Pankreassaft). Es ist also mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die Albumosen und Peptone in der Hauptsache aus komplizierten Gemischen solcher Polypeptide bestehen.

§ 70.

Zweibasische Säuren.

Oxalsäure

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Vorkommen: Frei und in Salzen in vielen Pflanzen, namentlich im Sauerklee (Oxalis acetosella); als Calciumsalz u. a. in den Blasensteinen, bisweilen im Harn.

Synthesen: 1. aus ihrem Nitril, dem Cyan: $(CN)_2$, durch Verseifung.

2. aus den zugehörigen primären Alkoholen durch Oxydation:

a) aus dem Glykol,

b) aus der Glykolsäure.

Darstellung: Durch Erhitzen von Zucker oder anderen Kohlehydraten (Sägespäne) mit Salpetersäure oder Schmelzen mit Kalihydrat (daher der Volksname Zuckersäure).

Eigenschaften: Feine durchsichtige Prismen. Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu verkohlen. Giftig. Wird durch Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser gespalten.

Kaliumsalz. Das saure Kaliumsalz

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOK \end{array}$$

ist das sog. Kleesalz, das als Reinigungsmittel (Fleckwasser), z. B. gegen Tintenflecke angewendet wird, da es Eisenoxyd löst.

Ferrokaliumoxalat in der Photographie (Oxalatentwickler).

Ester: $\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$ Äthyloxalsäure.

$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$ Oxalsäureäthylester.

Amide: $\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$ Oxamidsäure.

$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array}$ Oxamid. Geht durch Phosphorsäureanhydrid in Cyan über.

§ 71.

Malonsäure. $CH_2 < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array}$

Vorkommen: in den Runkelrüben.

Synthese: Aus dem zugehörigen Nitril, der Cyanessigsäure, durch Verseifung (§ 47).

$$CH_2 < \begin{array}{l} CN \\ COOH \end{array} + 2H_2O = CH_2 < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} + NH_3,$$

gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 das interessante Kohlensuboxyd

$$C \ll \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array}$$

Malonylharnstoff, Barbitursäure s. S. 99.

Bernsteinsäure, Ac. succinicum, $\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$

Vorkommen: Im Bernstein und einigen anderen Harzen, in Mohnarten, in unreifen Weintrauben, als Nebenprodukt bei jeder alkoholischen Gärung (im Bier usw.).

Synthese: Aus den Nitrilen, dem Äthylendicyanid und der β-Cyanpropionsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot CN \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Darstellung: Durch Destillation von Bernstein oder Gärung von äpfelsaurem Kalk.

Eigenschaften: Monokline Tafeln von schwach säuerlichem Geschmack. Geht leicht in ihr Anhydrid (Succinanhydrid) über:

$$\begin{matrix} CH_2CO \\ \vdots \\ CH_2CO \end{matrix} > O.$$

l-Aminobernsteinsäure, Asparaginsäure:

$$\begin{matrix} CH \cdot (NH_2) \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$$

ist ein wichtiges Spaltungsprodukt der Eiweißkörper. Isomer damit:

Succinamidsäure:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CONH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$$

Aminosuccinamidsäure, **Asparagin**

$$\begin{matrix} CH < \begin{matrix} NH_2 \\ COOH \end{matrix} \\ | \\ CH_2 \cdot CONH_2 \end{matrix}$$

findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, z. B. in jungen Schößlingen, im Spargel, oft in großen Mengen.

Höhere Homologe der Bernsteinsäure sind:

Brenzweinsäure $\begin{matrix} CH_3CHCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$

durch trockene Destillation von Weinsäure.

Glutarsäure $CH_2 < \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$

durch Verseifung des Trimethylendicyanides. d-Aminoglutarsäure, Glutaminsäure, Eiweißspaltungsprodukt.

§ 72.

Zweibasische Oxysäuren.

Oxymalonsäure, Tartronsäure.

$$\mathrm{CHOH} < \begin{matrix} \mathrm{COOH} \\ \mathrm{COOH} \end{matrix}$$

Oxybernsteinsäure, **Äpfelsäure.**

Vorkommen: In vielen unreifen Früchten.

Synthese: Aus Monobrombernsteinsäure durch Alkalien, aus Aminobernsteinsäure durch salpetrige Säure.

Dioxybernsteinsäure, **Weinsäure.** Acidum tartaricum.

$$\begin{matrix} \mathrm{CHOH \cdot COOH} \\ | \\ \mathrm{CHOH \cdot COOH} \end{matrix}$$

Enthält 2 untereinander gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome, woraus sich das Vorhandensein von verschiedenen Stereomeren ergibt. Diese sind:

1. Rechtsweinsäure. (d-Weinsäure.)
2. Linksweinsäure. (l-Weinsäure.)
3. Deren Verbindung, die Traubensäure. (r- oder d,l-Weinsäure.)
4. Die inaktive oder Mesoweinsäure. (i-Weinsäure.)

1. **Rechtsweinsäure** in vielen Früchten, namentlich im Traubensaft. Große Prismen, rein saurer Geschmack.

Das saure Kaliumsalz ist der **Weinstein,** Cremor tartari; das Kaliumnatriumsalz das Seigncttesalz. Kupfervitriol, Natronlauge und Seignettesalz in ganz bestimmter Mischung sind die Bestandteile der **Fehlingschen Lösung.**

Kaliumantimonyltartrat, $K(SbO)C_4H_4O_6$, ist der **Brechweinstein.** Aus Weinstein und Antimonoxyd. Giftig. Wird als Brechmittel und in der Färberei verwendet.

Die Rechtsweinsäure dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts.

2. Linksweinsäure unterscheidet sich nur dadurch, daß sie umgekehrt links dreht.

3. Vermischt man die Lösungen beider, so entsteht die inaktive **Traubensäure**, Acidum racemicum. Läßt sich wieder in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen. Als Mittel dazu benutzt man entweder die Salzbildung mit optisch aktiven Basen, z. B. Alkaloiden; oder aber man läßt Pilze einwirken, die nur eine Form verzehren, die optisch entgegengesetzte verschonen. Diese beiden Methoden benutzt man jetzt generell zur Trennung solcher „racemischen" (r-) Gemische[1]). Entsteht synthetisch aus Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd neben

4. Mesoweinsäure, die auch inaktiv, aber nicht spaltbar ist.

Die Verschiedenheit der Weinsäuren wurde zuerst von Berzelius beobachtet, der an diesem Beispiel schon 1829 den Begriff der Isomerie entwickelte. Pasteur gelang die Spaltung der Traubensäure, und damit war der Grundstein der heutigen stereochemischen Theorien gelegt.

§ 73.

Mehrwertige zweibasische Alkoholsäuren.

Trioxyglutarsäure $COOH(CHOH)_3COOH$ entsteht aus den Pentiten und den ihnen entsprechenden Pentosen (§ 79) durch Oxydation.

Zu den Hexosen gehören die Säuren:

Zuckersäure aus Sorbit und Traubenzucker,
Mannozuckersäure aus Mannit und Mannose,
Schleimsäure aus Dulcit und Galaktose,
Taloschleimsäure aus Talit, Talose,

durch Oxydation.

---

[1]) Neuerdings schreibt man meist für Racemkörper „d,l".

Alle von der Formel

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ COOH \end{array}$$

und untereinander stereomer.

§ 74.

Drei- und mehrbasische Säuren.

Zitronensäure, Ac. citricum.

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ C(OH)COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$$

Vorkommen: In vielen Früchten: Zitronen, Johannisbeeren usw.

Darstellung: Aus Zitronensaft mittels des Kaliumsalzes.

Große rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser.

Zitronensäure ist dreibasisch, da sie drei Carboxyle enthält.

Vier- und mehrbasische Säuren hat man synthetisch hergestellt, z. B. Äthantetracarbonsäure:

$$\begin{array}{l} CH < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \\ | \\ CH < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \end{array}$$

So ist man bis zu vierzehnbasischen Säuren gelangt.

§ 75.

Ungesättigte zweibasische Säuren.

Fumarsäure und **Maleinsäure**

$C_2H_2(COOH)_2$ entstehen bei der Destillation der Äpfelsäure durch Wasserabspaltung. Sie sind stereomer.

$$\begin{array}{cc} HC\cdot COOH & HC\cdot COOH \\ \| & \| \\ COOHC\cdot H & HC\cdot COOH \\ \text{Fumarsäure} & \text{Maleinsäure} \\ \text{„anti"-Form} & \text{„syn"-Form.} \end{array}$$

Fumarsäure hat also die axialsymmetrische oder „anti“-Form (§ 5), Maleinsäure die plansymmetrische oder „syn“-Form. Letztere gibt wegen der Nähe der beiden Carboxyle ein Anhydrid, erstere nicht. Entstehen auch aus Monobrombernsteinsäure durch Bromwasserstoffabspaltung. Gehen **beide** durch Reduktion in Bernsteinsäure über (Auflösung der doppelten Bindung).

Puringruppe.

§ 76.

Von einem komplizierten Ringgebilde, das sich vom Harnstoff durch Eintritt von Säuregruppen ableiten läßt, gehen die Formeln einer Reihe sehr wichtiger Stoffe des Tier- und Pflanzenreiches aus.

Ebenso wie man in das Ammoniak Säureradikale einführen kann, wodurch die Säureamide entstehen (§ 21), kann man auch in den Harnstoff weitere Säuregruppen einführen, z. B.

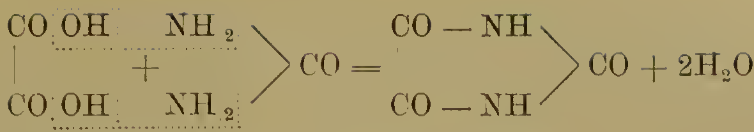
$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NHCOCH_3\end{matrix} \quad \text{Acetylharnstoff.}$$

Besonders wichtig sind die Körper, die sich aus einer Kondensation (§ 8) von Harnstoff mit zweibasischen Säuren ableiten, die sogenannten Ureide. Treten hier 2 Moleküle Harnstoff in Reaktion, so entstehen Diureide.

Oxalylharnstoff, Parabansäure

$$\begin{array}{l} CO - NH \\ | \\ CO - NH \end{array} > CO$$

aus Harnstoff und Oxalsäure durch Kondensation:



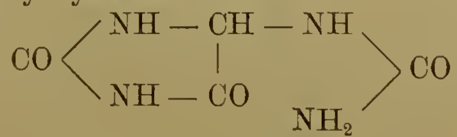
ferner beim oxydativen Abbau der Harnsäure.

Malonylharnstoff, Barbitursäure

$$CH_2 < \begin{matrix} CO - NH \\ CO - NH \end{matrix} > CO$$

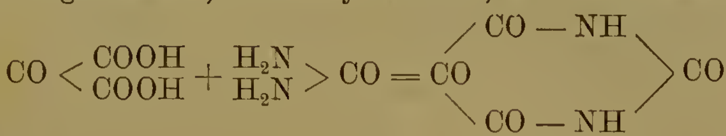
Muttersubstanz wichtiger Schlafmittel, wie Veronal, Medinal, Proponal, Luminal. Ähnlich andere Harnstoffderivate als Schlafmittel.

Allantoin, Glyoxylsäurediureid



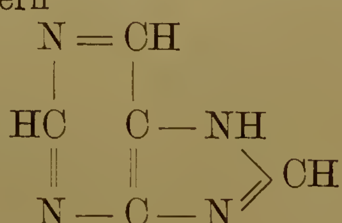
im Harn, bes. der Kälber, und in der Amniosflüssigkeit. Aus Harnsäure durch Oxydation im Tierkörper, s. u.

Analog: **Alloxan,** Mesoxalylharnstoff, aus Mesoxalsäure:



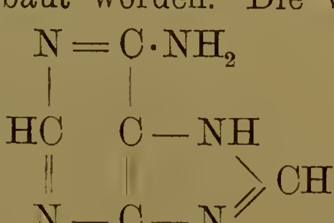
entsteht aus Harnsäure durch Salpetersäure (Oxydation).

Komplizierter sind die eigentlichen Purine, die sich von dem Kern

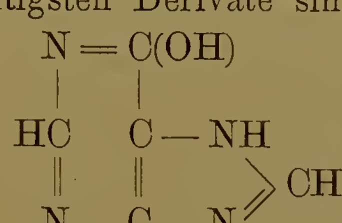


dem Purin ableiten.

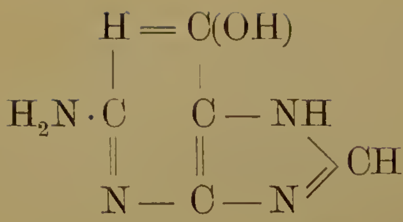
Das Purin selbst ist von E. Fischer synthetisch aufgebaut worden. Die wichtigsten Derivate sind:

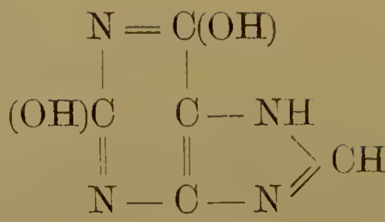


Aminopurin (Adenin)

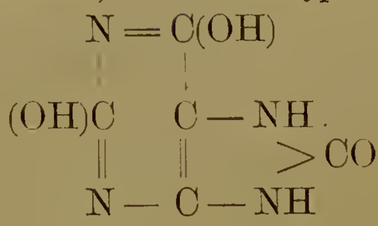


Oxypurin (Hypoxanthin)





Aminooxypurin (Guanin) Dioxypurin (Xanthin)



Trioxypurin (Harnsäure).

Harnsäure.

Vorkommen: Im Harn, besonders der Vögel, dessen Hauptbestandteil sie bildet. (**Guano:** Massenhafte Ablagerungen von Vogelexkrementen auf einigen Inseln des Stillen Ozeans. Sehr wertvolles Düngermaterial.) Ferner in Schlangenexkrementen, Blut und Muskelsaft der Fleischfresser. Bildet Blasensteine und Ablagerungen in den Gelenken bei der Gicht.

Darstellung: Aus Schlangenexkrementen und Guano durch Natronlauge, Reinigen des Natronsalzes und Zersetzen mit Salzsäure.

Eigenschaften: Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Bei der Oxydation wird sie in Alloxan (s. o.) und Harnstoff gespalten (Hydrolyse). Wird durch Erhitzen mit Salpetersäure und Übergießen mit Ammoniak in Murexid, saures purpursaures Ammonium übergeführt. Goldgrüne Prismen, in Wasser mit prachtvoll purpurroter Farbe löslich. Früher sehr geschätzter Farbstoff, vorzügliche Reaktion auf alle Harnsäurederivate **(Murexidprobe).**

Guanin im Schweineharn. **Xanthin** aus Guanin durch salpetrige Säure: im Harn. Dimethylxanthin: **Theobromin.** Im Kakao, Tee und Kaffee, darin auch Trimethylxanthin: **Kaffein**, oder Thein, von

E. Fischer synthetisch dargestellt. Theobrominderivate sind sehr geschätzte harntreibende Heilmittel (Diuretika), z. B. Diuretin, Agurin usw. Kaffein ist ein Herzmittel.

Adenin und Hypoxanthin sowie einige Pyrimidine (§ 99) sind Spaltungsprodukte der **Nucleine**, der wesentlichen Bestandteile der Zellkerne. Die Purinbasen sind in den Nucleinen an Phosphorsäurezuckerester gebunden, und zwar an den Zucker. Es bilden sich im Organismus aus Nucleinsäuren durch eine Reihe von Fermenten erst Adenin und Guanin, daraus durch Entfernung der Aminogruppe (Desaminierung) Hypoxanthin und Xanthin; diese gehen durch weitere Oxydation in Harnsäure über, und diese wieder in Allantoin, das das Endprodukt der Purinkörperzersetzung im Körper bildet, sofern es nicht, was noch nicht entschieden, bei einigen Tieren weiter in Harnstoff übergeht. Bei anderen (Mensch) scheint die Harnsäure das letzte, unangreifbare Stoffwechselprodukt zu sein. (Näh. s. i. Grundriß d. Biochemie.)

Kohlehydrate.

Unter dem Namen „Kohlehydrate“ faßt man seit langer Zeit eine große und für den Menschen hochwichtige Klasse von Körpern zusammen, die prozentualiter aus Kohle und Wasser bestehen, und die man deshalb, ehe man ihre Struktur kennen lernte, als Kohlehydrate bezeichnet hat. Einen Teil derselben hat man jetzt genauer studiert, und für sie ist jetzt namentlich durch die klassischen Arbeiten Emil Fischers die Konstitution völlig aufgeklärt. Es sind die Zucker. Die wichtigsten Zucker haben die Formel $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die ersteren nennt man auch Monosaccharide, die anderen Disaccharide (auch Monosen und Biosen). Die Konstitution der anderen Kohlehydrate, der Stärke und der Cellulose, ist nur in großen Zügen bekannt.

§ 77.

Die Zucker.

Monosaccharide.

Man bezeichnet die Zucker nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffe als Triose, Tetrose, Pentose, Hexose bis Nonose.

Alle Zucker sind entweder **Oxyaldehyde: Aldosen**, oder **Oxyketone: Ketosen**. Weitaus die meisten sind jedoch Aldosen.

Sie reduzieren, z. B. Fehlingsche Lösung (§ 72 und 57) unter Ausscheiden von Kupferoxydul.

Sie geben charakteristische Verbindungen mit Phenylhydrazin: Hydrazone (mit 1 Mol. Phenylhydrazin) und Osazone (mit 2 Molekülen).

Beim Erhitzen mit Alkalien geben sie braune Produkte.

Sie enthalten mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome und zeigen deshalb stets mehrfache stereomere Modifikationen.

§ 78.

Triose.

Durch Oxydation von Glycerin mit Brom entsteht ausschließlich Dioxyaceton:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Das Produkt, das man auch Glycerose nennt, reagiert wie ein echter Zucker (gibt ein Osazon) und gärt mit Hefe. Polymerisiert sich sehr leicht zu einem Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen (Fischers Synthese), und dies scheint auch der Gärung vorauszugehen. Dioxyaceton entsteht ferner aus Glycerin durch Einwirkung gewisser Bakterien (Sorbosebakterien). Sein Isomeres, der Glycerinaldehyd

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHO \end{array}$$

kann durch Oxydation des Akroleins $CH_2 : CH \cdot CHO$ (S. 82) gewonnen werden.

Tetrose. Erythrose. Aus Erythrit durch Oxydation.

§ 79.

Pentosen. $CH_2OH(CHOH)_3COH$. Sind nicht gärungsfähig. Geben beim Kochen mit Säuren und Phloroglucin (§ 90) kirschrote Farbe (sog. Furfurolreaktion). **l-Arabinose** aus Gummi arabicum durch Kochen mit Schwefelsäure. Sie dreht rechts, ist aber trotzdem als l-Arabinose zu bezeichnen, weil ihr Blausäureadditionsprodukt (§ 18) bei der Verseifung l-Mannonsäure und l-Glukonsäure liefert, zwei stereomere Säuren, die links drehen.

d-Arabinose, aus Traubenzucker herzustellen, dreht links.

Das Gemisch beider gibt d, l-Arabinose, die gelegentlich im Harn vorkommt.

l-Xylose aus Holzgummi, Stroh, Jute, durch Schwefelsäure.

d-Ribose, synthetisch durch Umlagerung aus Arabinose, ferner an Phosphorsäure gebunden in Nucleinsäuren; Lyxose aus Xylose.

Rhamnose, in verschiedenen Pflanzen, ist eine Methylpentose: $CH_3(CHOH)_4COH$, desgl. Fukose im Seetang.

Pentosen kommen bisweilen im Harn vor (Arabinose). Bilden sich aus den Nucleoproteiden der Zellkerne bei der Spaltung (Ribose und l-Xylose).

Zu den Pentosen sind die zugehörigen Alkohole die Pentite (§ 67), die zugehörigen Säuren die Pentonsäuren, wenn nur die Aldehydgruppe oxydiert ist, oder die Trioxyglutarsäure, wenn auch die primäre Alkoholgruppe oxydiert ist. Als Aldehyde lagern sie Blausäure an und geben so Oxycyanide (Cyanhydrine), die bei der Verseifung Hexonsäuren geben, so daß hier ein Weg zum Aufbau höherer Zucker gegeben ist (s. u.). Die folgende Tabelle möge dies erläutern:

$$\begin{array}{cccc}
CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH & COOH \\
| & | & | & | \\
(CHOH)_3 & (CHOH)_3 & (CHOH)_3 & (CHOH)_3 \\
| & | & | & | \\
CH_2OH & COH & COOH & COOH \\
\text{Arabit} & \text{Arabinose} & \text{Arabonsäure} & \text{Trioxyglutarsäure.}
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc}
CH_2OH & & & & CH_2OH & & CH_2OH \\
| & & & & | & & | \\
(CHOH)_3 & + & HCN & = & (CHOH)_3 & \rightarrow & (CHOH)_3 \\
| & & & & | & & | \\
COH & & & & CH{<}{}^{OH}_{CN} & & CHOH \\
\text{Arabinose} & & & & \text{Cyanhydrin} & & | \\
 & & & & & & COOH \\
 & & & & & & \text{Mannonsäure.}
\end{array}$$

§ 80.
Hexosen.

Die Hexosen sind Zucker mit sechs Kohlenstoffatomen. Sie entstehen durch Spaltung (Hydrolyse) aus den Kohlehydraten der Rohrzucker- und Stärkegruppe.

Die wichtigste Eigenschaft einiger Hexosen ist ihre Gärfähigkeit.

Man versteht unter **Gärung** eine langsame, meist unter Gasentwicklung vor sich gehende Zersetzung organischer Substanzen. Die eigentliche alkoholische Gärung wird bewirkt durch ein Enzym, die Zymase, das im allgemeinen fest an die Zellen der Hefe gebunden bleibt und nur durch sehr energische Einwirkung, nämlich Auspressen unter 200—300 Atmosphären Druck, aus der mit Sand und Kieselgur zerriebenen Hefe herauszubekommen ist (E. Buchner). Die anderen Gärungen der Kohlehydrate werden durch ähnliche Fermente aus Pilzen und Bakterien oder diese selbst bewirkt. Analoge Fermente sind aber auch in den Zellen der höheren Pflanzen und Tiere unter bestimmten Bedingungen tätig.

Die Gärungen der Hexosen sind hauptsächlich viererlei Art:

1. Die weinige, alkoholische Gärung durch Hefe und einige wenige andere Mikroben, z. B. Mucor. Liefert Äthylalkohol (§ 40).

2. Die Milchsäuregärung durch Bacillus acidi lactici u. v. a. Im Organismus bildet sich Milchsäure auch im Verdauungskanal, z. B. durch Bacterium coli (s. a. Milchsäure, § 68).

3. Buttersäuregärung z. B. durch Clostridium butyricum, nur unter Ausschluß von Sauerstoff.

4. Die schleimige Gärung durch Fadenpilze, z. B. Oidium lactis.

Doch gären nur die „Rechts"-Verbindungen, also auch die linksdrehende Fruktose. Aus racemischen Formen (§ 72) verzehren die Gärungszellen die d-Form, so daß nur die l-Form zurückbleibt. Auf diese Weise gelangt man häufig von den inaktiven racemischen Formen zu den linksdrehenden, z. B. bei der Weinsäure.

Der chemische Vorgang ist noch nicht völlig aufgeklärt. Bei den sicher sehr nahestehenden Vorgängen der Alkohol- und Milchsäuregärung entstehen wahrscheinlich zuerst sehr unbeständige „Zwischenkörper", die sich dann je nach den Bedingungen in Milchsäure oder Alkohol + CO_2 umlagern. Einer dieser Stoffe ist vielleicht Brenztraubensäure (S. 90).

Man unterscheidet folgende Hexosen:

1. Aldosen:
   - **Glucose** (Traubenzucker), auch Dextrose genannt.
   - Mannose.
   - Galaktose.
   - Talose.
   - Idose.
   - Gulose.
2. Ketosen:
   - Fruktose, Fruchtzucker (auch Lävulose genannt).
   - Sorbose.

Die Hexosen sind zu den sechswertigen Alkoholen reduzierbar, deren Aldehyde sie sind, und zwar: Glucose zu Sorbit, Galaktose zu Dulzit, Mannose zu Mannit.

Sie lagern ferner Blausäure an und gehen so in Heptonsäuren über:

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH < {OH \atop CN}$$

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CHOH \cdot COOH,$$

die man zu Heptosen reduzieren kann. (Synthese höherer Zucker von E. Fischer.)

Bei der Oxydation geben die Hexosen erst durch Oxydation der Aldehydgruppe die Hexonsäuren und durch weitere Oxydation auch der primären Alkoholgruppe zweibasische Säuren, Zuckersäure usw. (§ 73).

Sie geben mit 1 Mol. Phenylhydrazin die Hydrazone (unter Wasserabspaltung, § 18).

$$\underset{\text{Aldose}}{CH_2OH(CHOH)_4COH} + H_2N \cdot NHC_6H_5$$

$$= \underset{\text{Aldosehydrazon}}{CH_2OH(CHOH)_4CH : N \cdot NHC_6H_5} + H_2O$$

$$\underset{\text{Ketose}}{CH_2OH(CHOH)_3CO \cdot CH_2OH} + NH_2NHC_6H_5$$

$$= CH_2OH(CHOH)\underset{\substack{\cdot\cdot \\ N \cdot NHC_6H_5}}{C} \cdot CH_2OH$$

Ketosehydrazon.

Osazone.

Läßt man noch ein Molekül Phenylhydrazin auf die Hydrazone einwirken, so wird die der zuerst angegriffenen benachbarte Atomgruppe ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen, indem sie zunächst oxydiert wird, und dann auch mit Phenylhydrazin reagiert:

$$\underset{\text{Aldosehydrazon}}{CH_2OH(CHOH)_3CHOHCH : N \cdot NHC_6H_5} + O$$

wird erst zu

$$R^{1)}COCH : N \cdot NHC_6H_5 + H_2O,$$

dann unter Einfluß von noch 1 Mol. Phenylhydrazin:

$$\begin{matrix} RCO \\ | \\ CH : N \cdot NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} RC : N \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ CH : N \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$$

Osazon.

---

[1]) R bedeute $CH_2OH(CHOH)_3$ —.

Jetzt unterwerfen wir ein Ketosehydrazon derselben Operation:

$$\begin{array}{l} RC:N\cdot NHC_6H_5 \text{ (Ketosehydrazon)} + O \\ \vert \\ CH_2OH \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} RC:N\cdot NHC_6H_5 \\ \vert \\ COH \end{array} + H_2N\cdot NHC_6H_5 =$$

$$\begin{array}{l} RC:N\cdot NHC_6H_5 \\ \vert \\ CH:N\cdot NHC_6H_5. \end{array} \quad \text{Osazon.}$$

Beide Osazone, sowohl das Aldosazon, wie das Ketosazon, sind gleich, während die Hydrazone verschieden sind. Da man nun die Osazone leicht in Ketosen zurückverwandeln kann, so ist hier ein Weg zur Darstellung der Ketosen aus den Aldosen gegeben.

Eine Aminohexose ist das Glucosamin, das dasselbe Osazon liefert wie die Glucose. Es entsteht bei der Spaltung einiger Proteide (§ 101), und vor allem des Chitins, der Stützsubstanz des Krustaceenpanzers, das sich als ein N-haltiges Polysaccharid auffassen läßt.

d-Glucose, Traubenzucker, Dextrose.

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O.$$

Zuerst von Marggraf rein hergestellt.

Vorkommen: Im Saft vieler Früchte, neben Fruktose; in kleiner Menge im Blut. Pathologisch im Harn.

Bildung: Aus Stärke, Glykogen, Milch- und Rohrzucker durch Hydrolyse. Zwischenprodukt bei der Darstellung aus Stärke sind die sogenannten Dextrine.

Eigenschaften: Körnige Masse, aus sechsseitigen Blättchen bestehend. Stark rechtsdrehend. Löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Äther. Beim Verkohlen bleibt Zuckerkohle zurück.

Synthese: (E. Fischer) Akroleinbromid geht über in α-Acrose (§ 78) gleich d, l-Fruktose. Diese wird

reduziert zu Mannit, dieser oxydiert zu Mannose — Mannonsäure — diese umgelagert (durch Kochen mit Chinolin) in Glukonsäure, diese reduziert zu Glucose.

Er läßt sich als Aldehyd leicht oxydieren und wirkt dadurch reduzierend. So reduziert er Fehlingsche Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul. Salpetersäure oxydiert ihn zu Oxalsäure.

Mit Hefe gärt er, d. h. er verwandelt sich unter Kohlensäureentwicklung in Alkohol (s. o.).

Geht bei der Oxydation in die Glukonsäure, weiterhin in die Zuckersäure, bei der Reduktion in Sorbit, den dazu gehörigen sechswertigen Alkohol über.

Ein anderes wichtiges Oxydationsprodukt ist die Glucuronsäure $COOH \cdot (CH_2OH)_4 \cdot CHO$, bei der also die Aldehydgruppe intakt geblieben ist. Sie bildet sich auch im Tierkörper und kommt an Phenol usw. gebunden im Harn vor.

Glucose bildet sich im Organismus aus allen verdaulichen Kohlehydraten bei der Verdauung, ist also der einzige wirkliche Nährstoff unter den Kohlehydraten (abgesehen von Fruktose und Galaktose).

l-Glucose. Aus l-Glukonsäure durch Reduktion. Dreht ebenso stark links, wie die Glucose rechts.

d,l-Glucose. Lockere Verbindung beider.

Stereomer mit Traubenzucker sind:

d-Mannose. Findet sich als Polysaccharid Mannan (s. u.) in vielen Pflanzen. Entsteht durch Reduktion von Mannonsäure und Oxydation von Mannit.

d-Galaktose. Aus Milchzucker durch Hydrolyse.

Strukturisomer sind die Ketosen:

d-Fruktose. $CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$.

Aus Rohrzucker neben d-Glucose. Findet sich in den Früchten. Aus der Glucose über das Osazon synthetisch (s. o.). Linksdrehend. Gewonnen meist aus Inulin (einem in Georginen und Zichorien vorkommenden Kohlehydrat) durch verdünnte Säuren.

l-Fruktose. Rechtsdrehend!
d,l-Fruktose, identisch mit der aus Akroleinbromid oder Glycerose entstehenden α-Akrose (s. o.).
Sorbose in Vogelbeeren.

Höhere Zucker.

Glucoheptose $CH_2OH(CHOH)_5COH$ aus Glucose durch Blausäure und Reduktion der entstandenen Glucoheptonsäure, ebenso aus dieser Glucooktose und aus dieser wieder Glucon考nose (E. Fischer). Auch Decosen sind dargestellt.

§ 81.

Disaccharide (Biosen).

Die Disaccharide, die sogenannte Rohrzuckergruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$, entstehen aus den Monosacchariden durch Wasserabspaltung aus den primären Alkoholgruppen, sind also die Anhydride, die Äther derselben (§ 12) und gehen durch Wasseraufnahme (Inversion) wieder in die Monosaccharide über. Die wichtigsten Disaccharide sind folgende:

Rohrzucker (aus d-Glucose und d-Fruktose)
Milchzucker (aus d-Glucose und d-Galaktose)
Maltose, Isomaltose } aus 2 Mol. d-Glucose.

Rohrzucker (Saccharose).

Vorkommen: Im Safte vieler Pflanzen, namentlich im Zuckerrohr und der Runkelrübe.

Darstellung: Aus Zuckerrohr durch Auspressen und Eindampfen des Saftes bis zur Krystallisation. Aus Runkelrüben durch Auslaugung, Behandlung mit Kalk oder Strontian, Ausfällen des Kalkes mit Kohlensäure, Kochen mit Tierkohle, Filtrieren und Eindampfen. 100 kg Rüben liefern etwa 13 kg Rohzucker. Der nicht krystallisierende restierende Sirup heißt Melasse.

Eigenschaften: Große Prismen (Kandiszucker), leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Verkohlt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure (Unterschied von Traubenzucker), gibt beim Erhitzen über den Smp. auf 200° Karamel. Dreht rechts. Das durch Hydrolyse (z. B. durch verdünnte Säuren) aus ihm erhaltene Gemenge von d-Glucose und d-Fruktose dreht links, weil die mit der d-Glucose in gleicher Menge entstehende d-Fruktose stärker links dreht, als die d-Glucose rechts. Man bezeichnet daher diese Reaktion als Inversion (Umkehrung) und den entstandenen Zucker als Invertzucker.

Maltose, Malzzucker. Entsteht durch das Enzym Amylase aus Stärke, die dabei in Maltose und Dextrine zerfällt. Maltose reduziert Fehlingsche Lösung und zerfällt bei der Hydrolyse in 2 Mol. d-Glucose.

Mehrere anscheinend verschiedcne Isomaltosen wurden teils von E. Fischer dargcstellt, teils beim Stärkeabbau aufgefunden. Gären schlecht. Eine I. findet sich in Bier, dessen Nachgärung sie verursacht und dessen Geschmack sie mit zu bedingen scheint. Nachgcwiesen durch ihr Phenylosazon.

Milchzucker, Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Findet sich in der Milch und in der Amniosflüssigkeit der Kühe. Dargestellt aus süßen Molken. Reduziert Fehlingsche Lösung. Zerfällt bei der Hydrolyse in d-Galaktose und d-Glucose.

Tierische Milch.

Die tierische Milch ist eine Emulsion von Fetttröpfchen in einer Flüssigkeit, die Salze, Eiweißstoffe, (zum größten Teile ein Phosphorproteid [§ 102], das man Casein nennt) und Milchzucker (ca. 4,5 %) enthält. Von dem emulgierten Fett rührt das trübe Aussehen her. Die Hauptmenge des Fettes schwimmt, da leichter als Wasser, als Rahm obenauf, aus dem man die Butter bereitet. Durch Labfermente (besonders das im Kälbermagen enthaltene) gerinnt das in der

Milch enthaltene Casein und bildet den Käse. Der Rückstand ist die Molke. Das Dickwerden der Milch beim Stehenlassen ist eine ganz andere Erscheinung, bei der einfach das Casein durch die von Bakterien gebildete Säure ausgefällt wird.

Um die Milch von Bakterien zu befreien, wird sie sterilisiert. Dies bewirkt man am besten im Soxhletschen Apparat, indem die Milch in festverschlossenen Flaschen auf ca. 100° erhitzt wird.

Kondensierte Milch ist Milch, die mit 80 g Rohrzucker auf das Liter versetzt, auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volums eingekocht, heiß in Blechbüchsen gebracht und fest verlötet wird.

Kefyr ist eine milchsäure-, pepton- und alkoholhaltige Milch, die durch eine besondere Gärung (Kefyrpilze) bereitet wird. Kumys und Yoghurt sind etwas sehr Ähnliches.

Käse. Man unterscheidet Fettkäse und Magerkäse. Zu ersterem benutzt man die Milch mit dem Rahm, zu letzterem entrahmte Milch. Die „Reifung“ der Käse ist ein sehr komplizierter Prozeß, bei dem hauptsächlich proteolytische Enzyme und Milchsäurekeime wirksam sind.

Zuweilen wird die Milch durch Bakterien oder Schimmelpilze gefärbt (Blutmilch).

Weitere Disaccharide der Pflanzen sind Melibiose, Trehalose und die aus Cellulose bei der Spaltung entstehende Cellobiose. Alle enthalten d-Glucose.

Trisaccharide $C_{18}H_{32}O_{16}$

sind z. B. Raffinose im Rübenzucker u. a.

§ 82.

Polysaccharide. Cellulosegruppe.

$(C_6H_{10}O_5)_x$.

Die Körper dieser Gruppe sind meist amorph, geschmacklos, in Alkohol unlöslich. Sie sind ebenfalls als Anhydride der Zucker zu betrachten, meist optisch aktiv. Jod gibt meist charakteristische Reaktionen.

Stärke, Amylum. In allen assimilierenden Pflanzen. Bildet sich durch Vermittlung des Chlorophylls aus der aufgenommenen Kohlensäure. Kleine

weiße Körnchen von konzentrischer Schichtung. Sie bestehen aus zwei wahrscheinlich nur physikalisch-chemisch verschiedenen Substanzen, Amylose und Amylopectin, das eine Art Hülle bildet. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Kleister. Bei geringer Spaltung wird Stärke zunächst in Wasser löslich („lösliche Stärke“). Stärke reduziert nicht Fehlingsche Lösung und kann nicht direkt gären, sondern muß stets vorher in Zucker umgewandelt werden, entweder durch das Enzym Amylase, das sie in Maltose und Dextrine spaltet (Malzbereitung aus Gerste für die Bierbrauerei, s. § 40), oder durch Säuren, die Dextrine und d-Glucose erzeugen. Jod färbt Stärkekleister prachtvoll blau, die Farbe verschwindet beim Erwärmen, tritt aber beim Erkalten wieder auf. Sehr empfindliche Reaktion.

Glykogen, tierische Stärke, spielt im tierischen Organismus dieselbe wichtige Rolle, wie die Stärke in den Pflanzen. Gibt bei der Spaltung Dextrine und Glucose. Findet sich besonders reichlich in Leber und Muskeln, wo es als Reservestoff, aus dem Zucker entstanden, deponiert wird, um bei Bedarf wieder in Zucker überzugehen. Färbt sich mit Jod nicht blau, sondern rotbraun.

Cellulose ist in der Pflanzenwelt außerordentlich verbreitet und sehr wichtig, da sie die Zellmembranen bildet. Filtrierpapier, Baumwolle, Holz bestehen zum größten Teil aus Cellulose.

Im Tierreich findet sie sich nur bei den Tunicaten (Tunicin).

Man stellt sie dar durch aufeinanderfolgendes Auskochen von Filtrierpapier, mit Kalilauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol, Äther. Weißes amorphes Pulver, nur in ammoniakalischer Kupferoxydlösung (Schweitzers Reagens) löslich; wird daraus durch Säuren wieder gefällt.

Verdünnte Schwefelsäure spaltet sie in d-Glucose und Dextrin. Konzentrierte Schwefelsäure gibt das

Amyloid, das mit Jod blau wird, nicht zu verwechseln mit dem „Amyloid“ tierischer Zellen, das sich als pathologisches Produkt bildet und den Eiweißstoffen nahesteht. Pergamentpapier ist Papier, das oberflächlich in Amyloid verwandelt ist. **Schießbaumwolle**, Nitrocellulose entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose. Sehr energischer Explosivstoff.

Collodium ist die alkoholisch-ätherische Lösung eines etwas weniger nitrierten Produktes, das in der Medizin und Photographie verwendet wird und mit Kampfer zusammen das Celluloid liefert.

Papier. Ungeleimtes Papier ist reine Cellulose, dargestellt aus Lumpen oder Holzfasern. Mit Wasser zerstampft (Papierbrei), dann geformt und getrocknet. Schreibpapier ist mit Alaun geleimt.

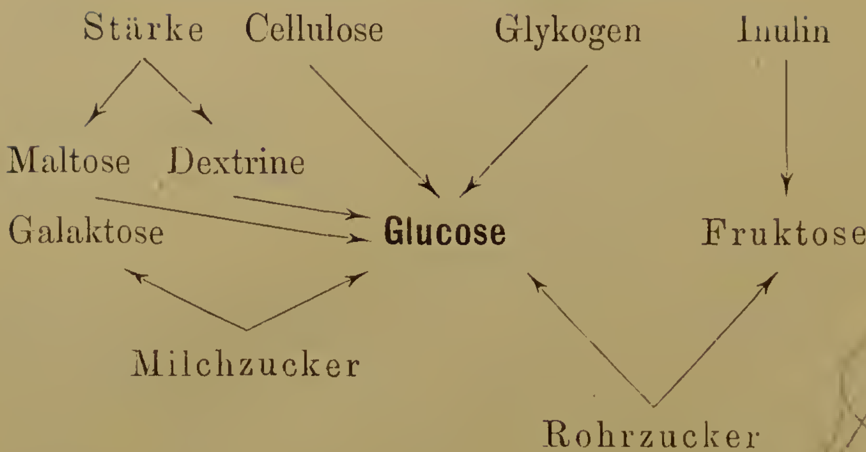
Andere Polysaccharide sind Inulin (in Georginen usw.), das Fruktose liefert, ferner z. B. Mannane, Galaktane, welche die entsprechenden Zucker liefern, wenn sie gespalten werden, in verschiedenen Samen usw. Sie bilden die sog. Hemicellulosen, die auch Pentosane (s. u.) enthielten und als Reservestoffe für den wachsenden Embryo usw. anzusehen sind.

Dextrin aus Stärke durch Amylase oder durch wenig verdünnte Salpetersäure. Es gibt verschiedene Dextrine. Erythrodextrin färbt sich mit Jod rot, Achroodextrin nicht. Wasserlösliche, klebrige Massen, die bei der weiteren Spaltung in d-Glucose übergehen.

Polysaccharide, die Pentosen enthalten (Pentosane), sind z. B. das Xylan des Strohes und das Araban, das sich im Gummi arabicum findet. Sie geben bei der Spaltung Xylose, resp. Arabinose. Sie finden sich vielfach in Pflanzen.

Ähnlich sind wohl auch die Pectinstoffe gebaut, die in allen Pflanzen vorkommen, besonders in Früchten, sowie die Pflanzenschleime.

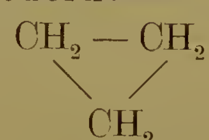
Überblick über die Kohlehydrate.

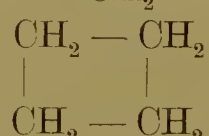


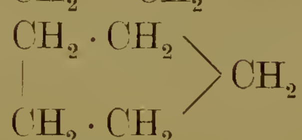
Zyklische Verbindungen.

§ 83.

I. Ringe mit 3—5 Gliedern:

Trimethylen 

Tetramethylen 

Pentamethylen 

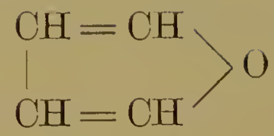
sind Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Kette, die den Olefinen isomer sind, sich aber von ihnen durch die mangelnde Additionsfähigkeit unterscheiden: Es sind gesättigte Kohlenwasserstoffe.

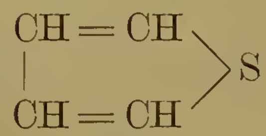
Sie geben als solche Substitutionsprodukte. Durch Halogene werden die Ringe gesprengt, und es entstehen so Additionsprodukte, z. B.

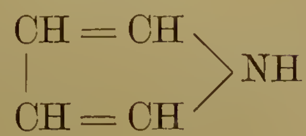
Trimethylendichlorid $CH_2 < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}$,

das über das Cyanid in Glutarsäure überzuführen ist (s. § 71).

Andere Ringe sind:

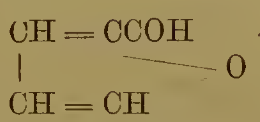
Furan 

Thiophen 

Pyrrol 

und noch einige andere.

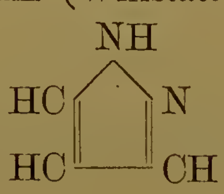
Der Aldehyd des Furans, das Furol oder Furfurol, hat die Formel



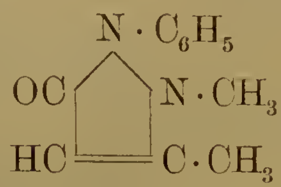
und alle Eigenschaften eines Aldehyds.

Das Thiophen findet sich im Benzol des Handels und bildet den Benzolderivaten analoge Verbindungen, die diesen sehr ähnlich sind. Chemisch reines Benzol siehe § 84.

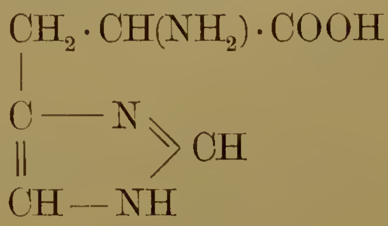
Pyrrol findet sich im Steinkohlen- und Knochenteer. Der Pyrrolkern ist auch im Eiweißmolekül enthalten, da die α-Pyrrolidincarbonsäure (Prolin) ein Eiweißspaltprodukt ist. Auch manche Alkaloide enthalten Pyrrolringe. Vor allem aber ist der Pyrrolring deswegen wichtig, weil die eisenhaltige Komponente des Blutfarbstoffes, das Hämochromogen und seine Derivate (Hämatin usw.) sich von ihm ableiten. Entfernt man das Eisen, so erhält man Pyrrolderivate, wie z. B. das Hämatoporphyrin, die sehr nahe verwandt sind mit den Spaltprodukten des Chlorophylls, das fast genau denselben Kern enthält, aber anstatt des Eisens Magnesium (Willstätter).

Vom Pyrazol 

leitet sich der wichtige Arzneistoff Antipyrin (Phenyldimethylpyrazolon) aus Phenylhydrazin + Acetessigester ab:



Auch das Histidin, ein Eiweißabbauprodukt, leitet sich von einem fünfgliedrigen Ringe, dem Imidazolkern, ab. Es ist Imidazolaminopropionsäure:

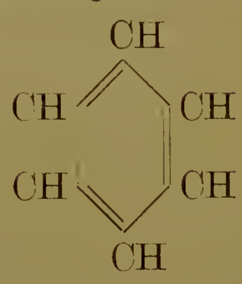


II. Sechsringe.

(Aromatische Reihe.)

§ 84.

Benzol C_6H_6 =



Vorkommen: Im Steinkohlenteer (nachgewiesen von A. W. Hofmann).

Synthese: Acetylen wird durch glühende Röhren geleitet:

$$3C_2H_2 = C_6H_6.$$

Darstellung: Aus Teer durch fraktionierte Destillation (man unterbricht die Destillation stetig in bestimmten Temperaturintervallen und destilliert die

entstandenen Portionen immer wieder einzeln, bis man schließlich einen Teil des Gemenges konstant siedend bekommt).

Chemisch rein aus Benzoesäure und Kalk (Abspaltung von CO_2).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp. 80,40°; sp. G. 0,88. In Wasser unlöslich, brennt mit stark rußender Flamme. Gutes Lösungsmittel für Fette usw. Das Benzol des Handels enthält stets Thiophen (§ 83) und wird deshalb durch Isatin und konzentrierte Schwefelsäure blau gefärbt. Wird jetzt als Benzinersatz für Explosionsmotoren benutzt.

Die Homologen des Benzols finden sich teils ebenfalls im Steinkohlenteer, teils werden sie synthetisch dargestellt. Man stellt die aromatischen Kohlenwasserstoffe her aus Benzol + Alkylchlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid (Friedel-Craftssche Reaktion). So aus Benzol + Methylchlorid:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl.$$

Toluol, im Teer. Die drei **Xylole,**

Dimethylbenzole $C_6H_4 < {CH_3 \atop CH_3}$ (o, m, p)

ebenfalls im Teer.

Cymol, $C_6H_4 < {CH_3 \atop C_3H_7}$ p-Methylisopropylbenzol, findet sich im Römisch-Kümmelöl. Ist die Stammsubstanz der Terpene und des Kampfers.

Ein Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ ist das Mesitylen, das sich leicht aus Aceton bildet.

Ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, der den Olefinen entspräche, ist das Styrol $C_6H_5CH : CH_2$.

§ 85.

Chlorbenzol C_6H_5Cl aus Chlor und Benzol. Flüssigkeit.

3 Chlortoluole $C_6H_4 < {Cl \atop CH_3}$ Ortho, Meta, Para.

Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ aus Chlor und siedendem Toluol. Reagiert wie ein aliphatisches Chlorid, weil es sein Chlor in der Seitenkette hat (§ 9, 33).

Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$. Entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzol. Gelbes Öl, in Wasser unlöslich. Giftig. Wird in der Parfümerie (Mirbanöl) und in der Farbstoffchemie verwendet. Geht bei der Reduktion in saurer Lösung in Anilin über.

3 Dinitrobenzole $C_6H_4 < {NO_2 \atop NO_2}$ geben bei der Reduktion die Diaminobenzole oder Phenylendiamine.

Künstlicher Moschus ist Trinitrobutyltoluol (keine chemische Verwandtschaft mit dem natürlichen Moschus, nur große Ähnlichkeit des Geruches).

§ 86.

Anilin.

Aminobenzol oder Phenylamin $C_6H_5NH_2$.

Vorkommen: Im Steinkohlenteer und Knochenöl.

Bildung: Bei der trockenen Destillation des Indigos (Anil = Indigo) (Unverdorben 1826).

Darstellung: Aus Nitrobenzol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (im Großbetrieb Eisen und Salzsäure).

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Es wird aus dem Gemisch mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Eigenschaften: Farblose, stark und unangenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft sich gelb färbt und schließlich verharzt. Kp. 184°. Etwas löslich in Wasser. Heftiges Blutgift. Anilin wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt (empfindliche Reaktion).

Verhalten: Anilin läßt sich in mannigfache Verbindungen überführen. Man muß dabei diejenigen unterscheiden, wo eine Substitution im Kern eintritt,

z. B. Chlor-, Brom-, Nitroanilin, und die, bei denen die Aminogruppe substituiert wird, z. B.

Methylanilin $C_6H_5NH(CH_3)$,

isomer mit den Toluidinen (Aminotoluolen),

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$$

und dem Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$.

Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$

isomer mit den Xylidinen (Aminoxylolen).

$$C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Diphenylamin $C_6H_5NHC_6H_5 = (C_6H_5)_2NH$ ist ein sekundäres aromatisches Amin (§ 28).

Durch Einführung von Säureresten entstehen die Säureanilide, z. B.

Acetanilid, Antifebrin, $C_6H_5NHCOCH_3$ aus Essigsäure und Anilin (Kondensation):

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_3COOH = C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O$$

(andere Darst. § 47).

Weiße Krystalle. Fiebermittel.

Aus salzsaurem Anilin und salpetriger Säure entsteht

Diazobenzolchlorid $C_6H_5N_2Cl$,

nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2HCl + NOOH = \underset{\substack{\cdot \\ Cl}}{C_6H_5N} \vdots N + 2H_2O$$

ebenso aus salpetersaurem Anilin Diazobenzolnitrat $C_6H_5N_2NO_3$ usw. Diese Verbindungen mit einem fünfwertigen Stickstoff nennt man Diazoniumsalze (vgl. die Ammoniumbasen, § 44).

Die Diazoverbindungen sind außerordentlich reaktionsfähig. Sie geben beim Erwärmen mit Wasser unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Phenole:

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O = C_6H_5OH + HCl + N_2,$$

mit Chlorkupfer die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe, analog mit Bromkupfer.

Mit Cyankupfer die Cyanide oder Nitrile:

$$2C_6H_5N_2Cl + Cu(CN)_2 = 2C_6H_5CN + 2N_2 + CuCl_2;$$

also aus Diazobenzol: Cyanbenzol oder Benzonitril. Geht beim Verseifen in Benzoesäure über.

Durch Reduktion gehen die Diazokörper in die Hydrazine, Diazobenzol in **Phenylhydrazin** über:

$$C_6H_5N_2Cl + 4H = C_6H_5NH \cdot NH_2 + HCl.$$

Bei 23° schmelzende Krystalle, giftig; stark reduzierend. Von großer Wichtigkeit für die Erkenntnis der Aldehyde und Ketone, namentlich der Zucker, mit denen es sehr gut charakterisierte Verbindungen gibt (Osazone). (Vgl. § 80.)

Dient ferner zur Darstellung des **Antipyrins**, eines sehr wichtigen Fiebermittels, aus Phenylhydrazin und Acetessigester (§ 83).

Diphenylamin gibt mit salpetriger Säure Diphenylnitrosamin $(C_6H_5)_2N \cdot NO$.

Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$ bleibt durch salpetrige Säure unverändert.

Ein schwefelhaftiges Derivat des Diphenylamins ist das **Methylenblau**, ein sehr wichtiger Farbstoff, dessen Leukobase (§ 97) ein Tetramethyldiaminothiodiphenylamin darstellt:

$$(CH_3)_2NC_6H_3 \left\langle {NH \atop S} \right\rangle C_6H_3N(CH_3)_2.$$

§ 87.

Azoverbindungen

sind den Diazoverbindungen ähnlich. Sie entstehen durch vorsichtige Oxydation der primären Amine:

$$\begin{matrix} Ar^{1)}NH_2 \\ Ar \cdot NH_2 \end{matrix} + 2O = Ar \cdot N : N \cdot Ar + 2H_2O,$$

oder durch Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lösung.

---

[1]) Ar sei ein aromatisches Radikal: Phenyl C_6H_5, Tolyl C_7H_7, $NO_2C_6H_4$ usw.

Als Zwischenprodukt entsteht

Hydrazobenzol $C_6H_5NH \cdot NHC_6H_5$.

Azobenzol und seine Homologen sind zwar gelb bis rot gefärbt, aber keine Farbstoffe, sondern sog. „Chromogene"; zu Farbstoffen werden sie erst durch Substitution:

Aminoazobenzol $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\N:N \cdot C_6H_5\end{matrix}$

Oxyazobenzol $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\N:N \cdot C_6H_5\end{matrix}$

ebenso Diamino-, Dioxyazobenzol usw., besonders deren Sulfosäuren sind Farbstoffe, die sog. Azofarbstoffe.

Die Farbstoffe entstehen durch die sog. „Kuppelung" aus Diazokörpern und anderen aromatischen Stoffen, wobei die Diazogruppe sich in den Kern substituiert, z. B.

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5N_2Cl} + \underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5N(CH_3)_2}$$

$$= \underset{\text{Dimethylaminoazobenzol}}{C_6H_5N:NC_6H_4N(CH_3)_2} + HCl$$

Methylorange ist das Natriumsalz der Dimethylaminoazobenzolsulfosäure; Bismarckbraun ist Triaminoazobenzol; Tropäoline sind Oxyazobenzole usw.

Den Azoverbindungen analog sind die Arsenobenzolderivate, bei denen an Stelle des dreiwertigen N das dreiwertige As tritt. Diese Stoffe scheinen eine große Bedeutung als Heilmittel gegen tierische Parasiten zu besitzen (Spirillen usw.). Zu ihnen gehört das Ehrlichsche Heilmittel gegen Syphilis, das Dioxydiaminoarsenobenzol (Salvarsan)

$$NH_2(OH) \cdot C_6H_3As:AsC_6H_3(OH)NH_2.$$

§ 88.

Sulfosäuren.

Die Sulfosäuren entstehen leicht aus fast allen aromatischen Verbindungen durch konzentrierte

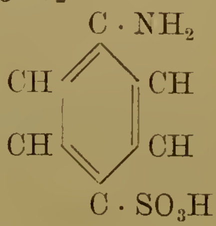
Schwefelsäure, sofern diese nicht zerstörend auf sie einwirkt. Man macht aus unlöslichen Verbindungen Sulfosäuren, um sie in Wasser löslich zu machen. Dies ist namentlich bei Farbstoffen von großer Wichtigkeit. Sehr viele unserer gebräuchlichen Farbstoffe sind Sulfosäuren oder deren Salze.

Benzolsulfosäure. $C_6H_5SO_3H$

aus Benzol und Schwefelsäure. Bei längerer Einwirkung oder im geschlossenen Rohr entstehen drei

Benzoldisulfosäuren. $C_6H_4(SO_3H)_2$.

Die Sulfosäuren geben beim Schmelzen mit festem Kali die Phenole; mit Cyankalium trocken destilliert die Cyanide.



Sulfanilsäure, p-Aminobenzolsulfosäure aus Anilin und konz. Schwefelsäure.

Durch Behandlung aromatischer Stoffe, vor allem Anilin, mit Arsensäure, entstehen die pharmakologisch sehr wichtigen p-Arsinsäuren, z. B. **Atoxyl**, p-Aminophenylarsinsäure, resp. deren Na-Salz.

§ 89.

Phenole. ArOH.

Sind den tertiären Alkoholen der Fettreihen vergleichbar, haben aber stärker sauren Charakter.

Ihre OH-Gruppe ist im Benzolkern substituiert, bei Substitution in den Seitenketten entstehen die „aromatischen Alkohole".

Sie entstehen 1. aus den Sulfosäuren durch Kalischmelze $ArSO_3H + 2KOH = ArOH + K_2SO_3 + H_2O$; 2. aus den Diazokörpern durch Wasser.

Phenol, Carbolsäure C_6H_5OH.

Vorkommen: Im Steinkohlenteer.

Darstellung: Aus dem Teer durch fraktionierte Destillation und durch Behandeln mit Natronlauge. (Es bildet sich Phenolnatrium C_6H_5ONa).

Eigenschaften: Krystalle, bei 42° flüssig, schwer löslich in Wasser (5 %), aber durch wenig Wasser

schon verflüssigt, eigentümlicher teerartiger Geruch, giftig. Wichtiges Antiseptikum und Desinfektionsmittel (historisch das erste durch Lister angewendete).

Fäulnisprodukt der Eiweißkörper, findet sich im Darm und wird hauptsächlich an Schwefelsäure gebunden im Harn ausgeschieden.

Nachweis: Bromwasser gibt selbst in verdünnten Lösungen einen gelben Niederschlag von Tribromphenol:

$$C_6H_2 < \begin{matrix} Br_3 \\ OH \end{matrix}$$

Eisenoxydsalze färben die Lösung violett.

Nitrophenole $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ OH \end{matrix}$

Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol.

Durch konzentrierte Salpetersäure bei Gegenwart von konz. H_2SO_4 entsteht

Trinitrophenol, **Pikrinsäure**

$$C_6H_5 < \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ OH \end{matrix}$$

Wichtiger gelber Farbstoff und Sprengstoff, besonders als Kalisalz, sehr giftig.

Methylphenole, Oxytoluole, Kresole

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$$

sind ebenfalls im Teer vorhanden. Kresole und ähnliche Stoffe bilden in Seifenlösungen die wirkenden Bestandteile einiger Antiseptika, z. B. Lysol, Solveol, Bacillol usw. Sie wirken milder als Phenol.

Kresolderivate werden vielfach in der Behandlung der Schwindsucht verwendet.

Thymol, wichtiges Antiseptikum, ist ein Methylisopropylphenol

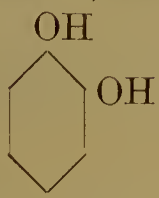
$$C_6H_3 \left< \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \\ OH \end{matrix} \right.$$

§ 90.

Zweiwertige Phenole

aus den Disulfosäuren und den Phenolsulfosäuren durch schmelzendes Kali.

Orthodioxybenzol, **Brenzkatechin.**



zuerst durch Destillation von Katechuharz (Mimosa Katechu) dargestellt, jetzt meist aus seinem Methyläther, dem

$$\textbf{Guajakol}\ C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix}$$

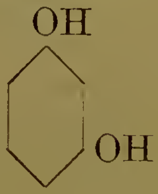
Dieses findet sich im Buchenholzteer und ist in dem daraus hergestellten **Kreosot** enthalten, das als Konservierungsmittel und Heilmittel gegen Phthise Verwendung findet. Guajakol ist ungiftig, antiseptisch, unlöslich in Wasser.

Ein kompliziertes Derivat des Brenzkatechins ist das Adrenalin, der wirksame Stoff der Nebenniere, der physiologisch und pharmakologisch von großem Interesse ist. Es hat die Formel

$$\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} > C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CH_2NH(CH_3).$$

Auch synthetisch hergestellt ist es als Suprarenin im Handel.

Metadioxybenzol, **Resorcin**

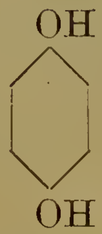


aus manchen Harzen durch Kalischmelze.

Weiße Prismen. Stark reduzierend. Antiseptisch.

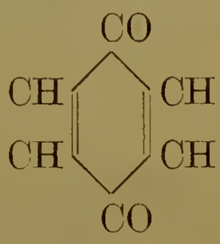
Gibt mit Phtalsäureanhydrid Fluorescein, aus dem durch Behandlung mit Brom der Farbstoff Eosin erzeugt wird (§ 95).

Paradioxybenzol, **Hydrochinon**



durch Oxydation der Chinasäure, geht durch Oxydation in

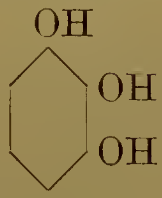
Chinon über. Chinon entsteht auch aus Anilin mit Chromsäure. Es hat die Formel



also die eines Diketones.

Dreiwertige Phenole.

Pyrogallol, Pyrogallussäure, 1, 2, 3-Trioxybenzol



aus Gallussäure durch Erhitzen. Starkes Reduktionsmittel. Findet in der Photographie als Entwickler Anwendung. Alkalische Pyrogallollösung absorbiert mit Begierde Sauerstoff und wird deshalb in der Gasanalyse benutzt.

Phloroglucin, 1, 3, 5-Trioxybenzol, aus verschiedenen Harzen durch Kalischmelze.

Eine salzsaure Phloroglucinlösung ist ein Reagens auf Pentosen und auf die Stoffe, die beim Erwärmen mit HCl Pentosen abspalten (Holz, Gummi usw.). Es entsteht dabei ein Stoff, der sich mit Phloroglucin kirschrot färbt (sogenannte „Furfurolreaktion").

Höhere Phenole:

$C_6(OH)_6$. Sein Kaliumsalz ist das Kohlenoxydkalium.

Inosit $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$: eine zuckerähnliche Substanz, die sich im Herzmuskel sowie in vielen Pflanzen befindet, ist ein Hexaoxyhexahydrobenzol.

§ 91.

Substitutionsprodukte der Homologen des Benzols.

Bei den homologen Kohlenwasserstoffen, z. B. Toluol, kann die Substitution entweder wiederum in den Kern erfolgen. Dann entstehen den Benzolderivaten ganz analoge Produkte, z. B.

$$\text{Chlortoluol } C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$\text{Toluidin } C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$$

(zur Fuchsinbereitung verwendet) usw. Von diesen gibt es jedesmal drei Isomere: Ortho-, Meta-, Parachlortoluol usw. Oder es können die Substituenten in die Seitenkette, in die Alkylreste eintreten, so daß der Benzolkern intakt bleibt; dann entsteht, z. B. aus Toluol und Chlor:

$C_6H_5CH_2Cl$ Benzylchlorid. (Vergl. § 85.)

Diese Substitutionen in den Seitenketten geben dann den Produkten den Charakter von Körpern der Fettreihe; so gibt z. B. das Benzylchlorid mit Wasser den Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$, mit Ammoniak das Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$, mit Cyankalium das Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$, das beim Verseifen die Phenylessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ liefert. Diese ist wieder wie gewöhnliche Essigsäure substituierbar, z. B.

Phenyloxyessigsäure, **Mandelsäure.**

$$C_6H_5CHOH \cdot COOH.$$

Aus bitteren Mandeln zu gewinnen.

Ferner gehört hierher die Phenylpropionsäure, Hydrozimtsäure, $C_6H_5CH_2CH_2COOH$, von der sich

das l-Phenylalanin und **l-Tyrosin**, Produkte der Eiweißspaltung, ableiten. Tyrosin ist eine Oxyphenylaminopropionsäure (Oxyphenylalanin).

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH_2CH(NH_2)COOH \end{matrix}$$

§ 92.

Benzaldehyd.

C_6H_5CHO.

Vorkommen: In Verbindung mit Blausäure und Traubenzucker in den bitteren Mandeln, als Glykosid (Amygdalin). Gespalten durch das Enzym Emulsin (s. auch § 102).

Synthese: Durch Oxydation des Benzylalkohols und Reduktion der Benzoesäure; technisch durch Oxydation von Benzylchlorid mit Bleinitrat.

Eigenschaften: Flüssigkeit, stark aromatisch riechend, ein wenig löslich in Wasser.

Verhalten genau wie alle anderen Aldehyde (§ 18).

Benzoesäure C_6H_5COOH.

Vorkommen: Im Benzoeharz, Perubalsam, im Harn von Pflanzenfressern als Hippursäure (s. u.).

Synthesen: Aus Benzaldehyd durch Oxydation.

Aus dem zugehörigen Nitril (Cyanbenzol, Benzonitril) C_6H_5CN durch Verseifung.

Darstellung: Aus dem Benzoeharz; aus Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure.

Glänzende, weiße Blättchen, Smp. 120°, Kp. 250°. Leichtes Antiseptikum, Herzmittel.

Bildet wie jede Carbonsäure Salze (Benzoate), Ester, Chlorid Benzoylchlorid, C_6H_5COCl, nicht zu verwechseln mit Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$ (s. o.), Amid (Benzamid) $C_6H_5CONH_2$ usw.

Benzoylglykokoll, Hippursäure

$$C_6H_5CONHCH_2 \cdot COOH$$

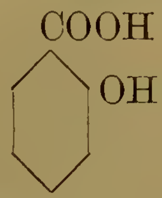
findet sich im Harn der Pflanzenfresser.

§ 93.

Derivate der Benzoesäure.

Im Kern substituierte Benzoesäuren: drei Chlorbenzoesäuren, drei Aminobenzoesäuren.

o-Oxybenzoesäure, **Salicylsäure.**



Vorkommen: Frei in den Blüten von Spiraea ulmaria; als Methylester im Öl von Gaultheria procumbens (Wintergrünöl); in der Parfümerie und therapeutisch verwendet.

Synthese: Aus o-Aminobenzoesäure durch Diazotierung und Kochen mit Wasser (§ 86).

Darstellung: Aus Phenolnatrium und Kohlensäure.

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}$$

Farblose Prismen, leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk wieder in Phenol und Kohlensäure. Wichtiges Antiseptikum. Mittel gegen Gelenkrheumatismus, auch als Natriumsalz. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

Der dazu gehörige Alkohol ist das Saligenin

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH_2OH \end{matrix}$$

als Glykosid (§ 101) Salicin in Weiden und Pappeln.

Der Aldehyd heißt Salicylaldehyd.

Salol, Salicylsäurephenylester,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COOC_6H_5 \end{matrix}$$

ist ebenfalls ein Antiseptikum.

Acetylsalicylsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} O \cdot COCH_3 \\ COOH \end{matrix}$ ist das **Aspirin**, ein sehr wertvoller Ersatz für Salicylsäure, ähnlich Benzoylsalicyl-

säure, Benzosalin u. a. Werden erst im Darm angegriffen, den Magen aber passieren sie unverändert.

Aminooxybenzoesäuremethylester ist das Orthoform, das eine große Bedeutung als schmerzstillendes Mittel auf Wunden erlangt hat.

p-Oxybenzoesäure, der Salicylsäure isomer; bildet als Methyläther die Anissäure,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

p-Methoxybenzoesäure; der dazu gehörige Aldehyd ist der Anisaldehyd,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ COH \end{matrix}$$

der im Anisöl und Fenchelöl vorkommt. Ein ähnlicher Körper ist das Vanillin, das aromatische Prinzip der Vanilleschoten, das heute fabrikmäßig synthetisch hergestellt wird. Es hat die Formel

$$C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CHO_{(1)} \\ \leftarrow OCH_{3(3)} \\ \diagdown OH_{(4)} \end{matrix}$$

ist also p-Oxy-m-Methoxybenzaldehyd.

Eine Trioxybenzoesäure ist die **Gallussäure**,

$$C_6H_2 < \begin{matrix} (OH)_3 \\ COOH \end{matrix}$$

die neben Tannin in den Galläpfeln und im Tee vorkommt. Feine seideglänzende Nadeln. Geht beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Pyrogallol über.

Tannin, Hauptbestandteil der Galläpfel. Im Tee. Farblose amorphe Masse, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Das Tannin geht mit verdünnten Säuren (Hydrolyse) in Gallussäure über. Enthält wahrscheinlich mehrere Moleküle Gallussäure in esterartiger Bindung an Zucker.

Emil Fischer hat neuerdings die Pentagalloylglucose synthetisch dargestellt, die dem Tannin in vielen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich ist.

Gerbsäuren. Unter dem Namen Gerbsäuren faßt man eine weitere Reihe von Verbindungen zusammen, die Glykoside (§ 101) der Gallussäure und deren Homologen darstellen, d. h. bei der Hydrolyse in Zucker und Gallussäure zerfallen. Die wichtigsten sind die China-

gerbsäure, Kaffeegerbsäure, Eichengerbsäure. Die Gerbsäuren haben eine bedeutende technische Wichtigkeit; sie dienen zur Darstellung von Tinte und zum Gerben.

Tinte ist ursprünglich eine Verbindung von Gallus- oder Gerbsäuren mit Eisenoxydsalzen, ein blauschwarzes Pulver, das in Wasser unlöslich ist und mit Papier eine ziemlich dauerhafte Verbindung eingeht; doch benutzt man jetzt vielfach anstatt der alten Eisengallustinte die Alizarinblau, Indigolösung und freie Schwefelsäure enthaltende Alizarintinte.

Auf der Fähigkeit, Eiweißstoffe zu koagulieren, beruht das **Gerben**, das hauptsächlich mit Hilfe von Lohe, der Eichenrinde und der in ihr enthaltenen Eichengerbsäure oder auch mit Quillayarinde bewirkt wird. Man unterscheidet von der eigentlichen Lohgerberei (Rotgerberei) noch die mit Alaun, Kalk und Fett bewirkte Sämischgerberei oder Ölgerberei (zur Erzeugung von Waschleder). Bei diesen Vorgängen spielen stets sehr komplizierte Gärungen durch allerlei Bakterien eine Rolle.

§ 94.

Ungesättigte Säuren.

Entstehen nach denselben Reaktionen wie die der Fettreihe.

Zimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$ (Phenylakrylsäure), findet sich im Perubalsam. Entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd mit essigsaurem Natron.

$$C_6H_5CHO + CH_3COONa = C_6H_5CH : CHCOONa + H_2O.$$

Der dazu gehörige Zimtaldehyd,

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO,$$

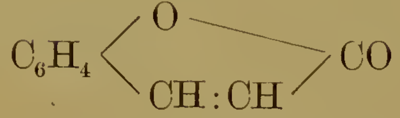
findet sich im Zimtöl.

o-Oxyzimtsäure,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH : CH \cdot COOH \end{matrix}$$

kommt ebenso wie Malein- und Fumarsäure (s. § 75)

in zwei stereomeren Formen als Kumar- und als Kumarinsäure vor. Die Kumarinsäure bildet einen inneren Ester, das

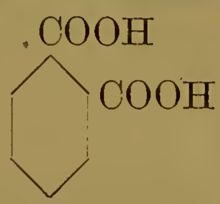
Kumarin 

den wirkenden Bestandteil des Waldmeisters (Asperula odorata) und der Tonkabohnen. Wird zum Desodorieren des Jodoforms verwendet.

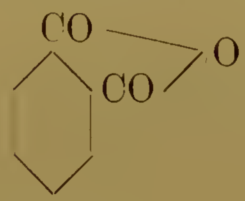
§ 95.

Polycarbonsäuren des Benzols.

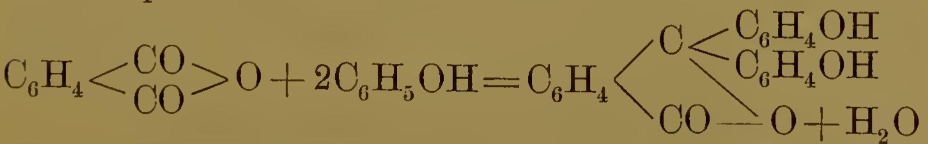
o-Benzoldicarbonsäure, **Phthalsäure**



Darstellung: Durch Oxydation des Naphthalins mit Salpetersäure. Gibt leicht ein Anhydrid



Das Phthalsäureanhydrid reagiert mit Phenolen und bildet sehr wichtige Stoffe, die Phthaleine, z. B.: Phenolphthalein:



Phenolphthalein.

das einen wichtigen Indikator für die Maßanalyse darstellt. Ferner mit Resorzin das Fluorescein, eine sehr energisch, selbst in sehr verdünnter Lösung

fluorescierende Substanz, die mit Brom das Tetrabromfluorescein oder **Eosin**, einen sehr wertvollen roten Farbstoff liefert. Die Phthalsäure hat jetzt ungeahnte Bedeutung erlangt als Ausgangsstoff für die moderne Synthese des Indigo (s. § 100). Verschiedene Phthaleine sind auch Abführmittel.

m-Benzoldicarbonsäure, Isophthalsäure, p-Benzoldicarbonsäure, Terephthalsäure.

Eine Benzolhexacarbonsäure ist die Mellithsäure

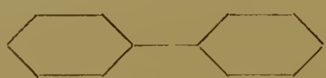
$$C_6(COOH)_6,$$

die bei der Oxydation des Graphits mit Salpetersäure entsteht und als Al-Salz im sogenannten Honigstein in der Natur vorkommt.

§ 96.

Diphenyl, Triphenylmethan.

Diphenyl besteht aus zwei zusammenhängenden Benzolkernen:

 $= C_6H_5 - C_6H_5.$

Ebenso substituierbar wie einfaches Benzol, z. B.

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{array} = \text{Benzidin, Stammsubstanz wichtiger Farb-}$$

stoffe, z. B. des Kongorots.

Anders konstituiert sind die Körper, die sich vom Methan durch Ersatz seiner Wasserstoffe durch Phenyl ableiten.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} > CH_2 \text{ Diphenylmethan}$$

$C_6H_5COC_6H_5$ Benzophenon

(rein aromatisches Keton).

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \diagdown \\ C_6H_5 - \\ C_6H_5 \diagup \end{array} CH \text{ Triphenylmethan}$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist die Stammsubstanz von sehr wichtigen Farbstoffen. Man teilt sie folgendermaßen ein:

Es leiten sich ab:

I. Vom Diaminotriphenylmethan

$$\left.\begin{array}{r}NH_2C_6H_4\\NH_2C_6H_4\\C_6H_5\end{array}\right\rangle CH$$

das Malachitgrün oder Bittermandelölgrün, das aus Benzaldehyd und Dimethylanilin dargestellt wird (Kondensation mit Hilfe von Zinkchlorid).

$$C_6H_5CHO + \begin{array}{l}C_6H_5N(CH_3)_2\\C_6H_5N(CH_3)_2\end{array}$$

$$= C_6H_5CH < \begin{array}{l}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{array} + H_2O$$

Dabei entsteht das Leukomalachitgrün (Tetramethyldiaminotriphenylmethan), das, an und für sich farblos, durch Oxydation und Bildung des Chlorzinkdoppelsalzes in den Farbstoff übergeht. Bei allen Farbstoffen dieser Gruppe finden wir ähnliche Verhältnisse. Der sauerstoffreie Körper (Leukobase) ist farblos. Durch Oxydation geht die CH-Gruppe in C(OH) (Carbinol, Farbbase) über, und diese bildet dann den Farbstoff, indem sie mit Säuren Salze bildet[1]).

Brillantgrün analog aus Diäthylanilin.

II. Vom Triaminotriphenylmethan:

1. Triaminodiphenyltolylcarbinol, **Rosanilin,**

$$C(OH) \left\langle\begin{array}{l}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_3(CH_3)NH_2\end{array}\right.$$

dessen salzsaures Salz den sehr wichtigen Farbstoff **Fuchsin** darstellt. Gewonnen durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin (häufig mit Arsensäure. Deshalb ist Fuchsin oft arsenhaltig).

2. Vom Pararosanilin (Triaminotriphenylcarbinol) leitet sich u. a. das Methylviolett ab, ein Ge-

---

[1]) Auf die komplizierten modernen Anschauungen über deren Konstitution kann ich hier nicht eingehen.

misch von Tetra- bis Hexamethylpararosanilin. Sein Jodmethylat (Addition von CH_3J an den Stickstoff, quaternäre Base s. § 44) ist ein grüner Farbstoff (Methylgrün). Die verschiedenen Arten Anilinblau sind Phenylrosaniline.

3. Trioxydiphenyltolylcarbinol ist die Rosolsäure,

$$C(OH) \left\langle \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \\ C_6H_3(CH_3)OH \end{matrix} \right.$$

Auch das Phenolphthalein und Eosin (§ 95) lassen sich vom Triphenylmethan, und zwar seiner Carbonsäure, ableiten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot COOH \\ OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} OHC_6H_4 \\ OHC_6H_4 \end{matrix} > C \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ O \end{matrix} \right\rangle CO$$

Triphenylcarbinolcarbonsäure. Phenolphthalein.

Auch die Sulfosäuren werden vielfach verwendet, z. B. Säurefuchsin.

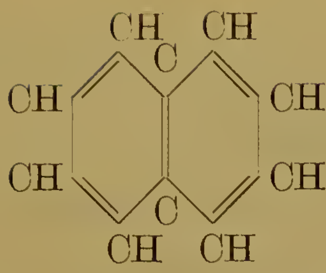
Besonders wichtig wegen seiner „Alkaliechtheit" ist das „Patentblau", eine Sulfosäure des hydroxylierten Malachitgrüns.

Man unterscheidet speziell für histologische Zwecke basische und saure Farbstoffe, je nachdem die die Färbkraft bedingende (sog. chromophore) Gruppe basisch oder sauer ist. Basisch sind z. B. Methylenblau, Fuchsin, Methylviolett, Methylgrün, sauer Eosin, Säurefuchsin. Aus einer Kombination beider entstehen mitunter neutrale Farbstoffe. Die basischen färben z. B. Kerne, die sauren Protoplasma. Sehr wichtig, namentlich für die Histologie des Blutes (Ehrlich). Einige dieser Farbstoffe haben eine spezifisch giftige Wirkung auf parasitische Protozoen, z. B. Trypanosomen (Fuchsin, Trypanrot).

Naphthalin.

$C_{10}H_8$.

Das Naphthalin enthält zwei sogenannte kondensierte Benzolkerne, die in folgendem Schema aneinander geheftet sind:



$= C_{10}H_8$

Naphthalin: weiße Krystalle, unlöslich in Wasser. Antiseptikum. Gibt ebenso Substitutionsprodukte wie das Benzol. Chlor-, Amino- usw. Naphthalin.

$C_{10}H_7OH$ Naphthol.

Zwei Isomere, α- und β-Naphthol, sind dem Phenol entsprechend. β-Naphthol Antiparasitikum.

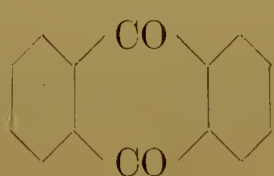
Die Naphthalinazofarbstoffe sind von meist dunklen Nuancen. Naphtholblau usw.

Anthracen hat drei Kerne



$= C_{14}H_{10}$

Durch Oxydation entsteht das Anthrachinon



Das wichtigste Derivat des Anthracens ist das **Alizarin**, ein Dioxyanthrachinon.

Prachtvoller roter Farbstoff, im Krapp. Seine synthetische Darstellung aus Anthracen wird fabrikmäßig betrieben (Liebermann u. Graebe).

Durch Kondensation von Aminoanthracen mit Glycerin (s. Chinolin) entsteht Anthrachinolin, von dem sich das Alizarinblau, ein wichtiger Farbstoff, ableitet, der meist zu Tinten benutzt wird.

Isomer mit Anthracen das Phenanthren, das auch drei Ringe enthält, aber anders gebunden.



Stammsubstanz des Morphins.

Hydrierte Benzolderivate

entstehen durch Auflösen aller oder einiger Doppelbindungen.

Natürlich vorkommend als Naphthene im kaukasischen Petroleum.

Inosit = Hexaoxyhexahydrobenzol (s. § 90).

Am interessantesten sind diese Stoffe wegen ihrer Beziehungen zu Terpenen und Kampfern, sehr wichtigen Naturprodukten, sowie zum Cholesterin und den Gallensäuren (Cholsäure usw.).

§ 97.

Terpene und Kampfer.

Man unterscheidet Terpene mit offener Kette, die sich von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. C_5H_8 (Isopren, § 60), ableiten, als Alkohole (Geraniol), Aldehyde (Citral) usw.

Die zweite Gruppe ist die der hydroaromatischen Terpene, vom Hexahydrocymol (Menthan) abgeleitet.

Cymol = Methylisopropylbenzol s. § 84.

Hierher gehört auch der künstliche Riechstoff Ionon.

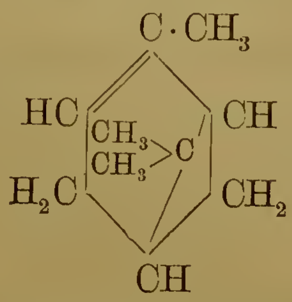
Die dritte (Pinan- und Kampfergruppe) zeigt außerordentlich komplizierte Strukturverhältnisse.

Zur zweiten Gruppe gehört z. B. das Limonen, aus zahlreichen ätherischen Ölen; ferner das **Menthol,** der Alkohol des Menthans. Hauptbestandteil des Pfefferminzöls, medizinisch viel benutzt (Antiseptikum). Schließlich ein Keton, das Carvon aus Krauseminzöl, u. a. Bestandteile zahlreicher ätherischer Öle.

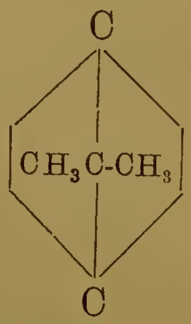
Zur dritten Gruppe gehört vor allem das Pinen $C_{10}H_{16}$, der Hauptbestandteil des Terpentinöls, das aus dem Harzsaft von Koniferen durch Destillation

mit Wasserdampf gewonnen wird. Der Rückstand ist Kolophonium.

Jetzt sehr wichtig als kräftiges Antiseptikum und Ausgangsmaterial für die synthetische Darstellung von Kampfer. Die Konstitution des Pinens ist



Demgegenüber enthält die Kamphangruppe die innere Bindung in Parastellung



davon leitet sich das **Borneol** ab, als sekund. Alkohol $C_{10}H_{18}O$; in der Natur in Dryobalanops Camphora, Borneokampfer.

Das dazugehörige Keton endlich ist der **Japankampfer** $C_{10}H_{16}O$ aus Laurus Camphora. Farblose Prismen von charakteristischem Geruch. Antiseptikum und Herzmittel. Technisch verwendet zur Fabrikation von Celluloid (mit Nitrocellulose s. § 82).

Jetzt synthetisch aus Pinen hergestellt.

§ 98.

Heterozyklische Verbindungen.

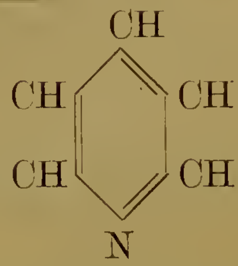
Ringe, in denen nicht nur C-Atome sich aneinanderreihen, bezeichnet man als „heterozyklische Ringe“.

Als fremde Elemente können N, S, O fungieren, uns interessieren nur die heterozyklischen Stickstoffringe mit 6 Gliedern. (Fünfgliedrige sind bereits § 83 erwähnt.) Der einfachste ist das Pyridin.

§ 99.

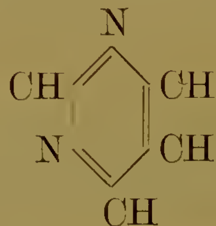
Pyridin und Alkaloide.

Das Pyridin C_5H_5N ist ein Benzol, in dem ein CH durch N ersetzt ist.



Es kommt im Steinkohlenteer und Knochenöl vor. Wird zur Denaturierung des Spiritus verwendet, um ihn ungenießbar zu machen.

Vom Pyrimidin

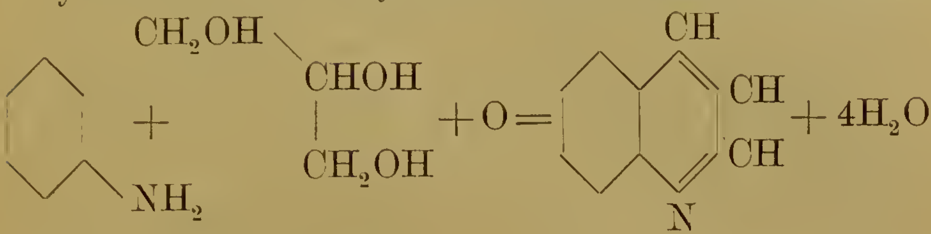


leiten sich einige physiologisch wichtige Stoffe ab, die als Spaltprodukte der Nucleoproteide aufgefunden sind: Thymin, Uracil und Cytosin, ferner enthalten die Purinkörper (§ 76) einen mit dem Imidazolring (s. § 83) kondensierten Pyrimidinkern.

Chinolin steht in demselben Verhältnis zu Naphthalin wie Pyridin zu Benzol, also



Ebenfalls im Teer. Synthetisch aus Anilin und Glycerin durch Oxydation und Wasserabspaltung:



vergl. S. 135, Alizarinblau.

Von Pyridin und Chinolin leiten sich viele der sog. **Alkaloide** ab, sehr giftige und heilkräftige Pflanzenstoffe:

Piperidin, Hexahydropyridin, Pentamethylenimid

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH_2 & - & CH_2 \\ | & & & & | \\ CH_2 & - & CH_2 & - & NH \end{array}$$

durch Spaltung des Piperins (im Pfeffer), auch synthetisch.

Koniin, das wirkende Prinzip des Wasserschierlings, Conium maculatum.

Nicotin im Tabak. Sehr giftig.

Atropin in Atropa Belladonna (Tollkirsche); wirkt erweiternd auf die Pupille, sehr giftig, erzeugt sonderbare Rauschzustände (Tollkirschenvergiftung). — Verwandt sind die Alkaloide des Bilsenkrauts und der verwandten Scopolia: Hyoscyamin und das therapeutisch sehr wichtige Skopolamin.

Cocain in den Cocablättern. Wirkt anregend und lokal schmerzstillend.

Atropin, Skopolamin und Cocain sind Derivate eines sehr komplizierten stickstoffhaltigen Körpers, des Tropins; Cocain speziell des Ecgonins. Das Rohcocain, das noch andere Ecgoninderivate enthält, wird zu Ecgonin aufgespalten, und daraus das reine Cocain synthetisch wieder aufgebaut.

Chinaalkaloide:

Chinin, sehr wichtiges Fiebermittel, spezifisches Mittel gegen Malaria, in der Chinarinde. Darin ferner: schwächer wirkend, Cinchonin, Cinchonidin usw.

Strychnosbasen in Strychnos Nux Vomica:

Strychnin, ruft Krämpfe hervor.
Brucin, ähnlich, aber schwächer wirkend.

Opiumbasen. In *Papaver somniferum*:

Morphin das am stärksten narkotisch wirkende.

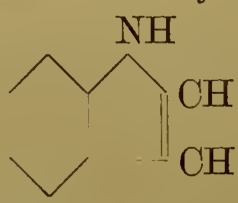
Kodein wirkt schwächer, ist aber lange nicht so giftig. *Thebain*, *Narkotin* usw.

Veratrin in Veratrum album (Nießwurz). Pilocarpin und viele andere.

§ 100.

Indigo.

Eine Kombination eines Sechs- und eines Fünfringes liegt der *Indigogruppe* zugrunde, nämlich von Benzol und Pyrrol


= Benzopyrrol oder **Indol.**

Die Stammsubstanz der Indigogruppe ist das *Indol*, das wie sein Methylderivat *Skatol*

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH \\ \overset{}{C} \\ \vert \\ CH_3 \end{matrix} \right\rangle CH$$

bei der *Fäulnis* der Eiweißkörper aus Tryptophan entsteht. Findet sich deshalb im Kot. Indolderivate auch regelmäßig im *Harn* (Indikan), gepaart mit Schwefelsäure. *Indoxyl*, Oxyindol als Glykosid (Indikan) in der Indigopflanze und im Harn. Geht durch Oxydation leicht in Indigo über. Eine Indolaminopropionsäure ist das **Tryptophan**, ein Spaltprodukt der Eiweißkörper.

Isatin entsteht durch Behandeln von Indigo mit Salpetersäure.

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N \\ CO \end{matrix} \right\rangle C \cdot OH.$$

Indigo ist ein seit uralten Zeiten bekannter, schöner blauer Farbstoff, der aus der Indigopflanze (Indigofera tinctoria) gewonnen wird. Er ist in der Pflanze als Glykosid (Indikan) vorhanden, aus dem er durch ein Ferment oder verdünnte Säuren unter Oxydation abgespalten wird. Blaues Pulver, in den meisten Lösungsmitteln außer Chloroform und Anilin unlöslich. Sublimiert unzersetzt. Geht durch Reduktion über in Indigweiß (durch Alkohol und Eisenvitriol, oder Traubenzucker), das in Alkalien löslich ist und sich in dieser Lösung sehr schnell wieder zu Indigo oxydiert. Man bringt also die zu färbenden Stoffe in die farblose Lösung und setzt sie dann der Luft aus (Indigoküpe).

Indigo löst sich in konzentrierter rauchender Schwefelsäure zu Sulfosäuren, die in Wasser löslich sind (Indigolösung, Indigotin).

Indigo ist nach mannigfachen Methoden synthetisch hergestellt worden (Baeyer). Doch erst das vor einigen Jahren aufgefundene, das Naphthalin resp. die Phthalsäure als Ausgangsmaterial benutzende Verfahren hat die künstliche Darstellung konkurrenzfähig gemacht, so daß der Anbau der Indigopflanze schwer bedroht erscheint.

§ 101.

Glykoside

sind Pflanzenstoffe, die bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren oder durch Enzyme, die sich meist gleichzeitig in den Pflanzen vorfinden, in der Weise gespalten werden, daß eins der Spaltungsprodukte d-Glucose ist. Sie sind ätherartige Abkömmlinge der Zuckerarten, wie es auch die Disaccharide sind und als Reservestoffe für den Zuckerhaushalt aufzufassen.

Einige solcher Äther sind synthetisch dargestellt worden, z. B. das Methylglykosid (Traubenzuckermethyläther), ferner die Glykoside des Menthols, Borneols, Vanillins usw. (E. Fischer).

Amygdalin in bitteren Mandeln, Kirschkernen usw. zerfällt durch das Enzym Emulsin in Blausäure, Benzaldehyd und Glucose.

Salicin (in Weiden) liefert Saligenin (§ 93).

Phlorizin in den Wurzeln von Obstbäumen gibt Phlorogluzin (§ 90). Phlorizin erzeugt bei subkutaner Injektion eine Zuckerausscheidung im Harn.

Sinigrin im schwarzen Senfsamen gibt Allylsenföl.

Medizinisch sehr wichtig sind die Glykoside der Fingerhutblätter (Digitalis).

Indikan s. o.

§ 102.

Proteine oder Eiweißstoffe.

Die Konstitution der Eiweißkörper, die im lebenden Organismus eine so wesentliche Rolle spielen, ist nur in großen Zügen bekannt. Ihr Molekül besteht im wesentlichen aus einer Anzahl amid-(polypeptid-) artig aneinander gebundener Aminosäuren (vgl. § 69). Die Eiweißkörper werden durch Mineralsäuren, Gerbsäuren und Schwermetallsalze gefällt. Sie geben mit Natronlauge und Kupfersulfat die Biuretreaktion (§ 58), sowie einige andere charakteristische Farbreaktionen. Kochen ihrer Lösungen koaguliert sie teilweise.

Man teilt die tierischen Eiweißstoffe jetzt folgendermaßen ein:

I. Einfache Eiweißkörper.

1. Albumine: löslich in Wasser, werden durch Zusatz von sehr wenig Säuren oder Alkalien nicht gefällt, fallen erst bei mehr als Halbsättigung mit Ammonsulfat aus. Serumalbumin, Lactalbumin.

2. Globuline: unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten neutralen Salzlösungen, fallen durch unvollständige Sättigung mit Ammonsulfat bei 25—48 % aus. Serumglobulin, Fibrinogen usw.

Zu den Globulinen gehören auch die meisten Pflanzenproteine, vor allem der Samen (Edestin, Legumin usw.). Andere sind verschieden (Zein, Gliadin).

3. Muskelproteine, Myosin und Myogen, den Globulinen ähnlich.

4. Gerüsteiweiße, Skleroproteine, früher Albuminoide genannt. Unlösliche Eiweißkörper, z. B. Kollagen des Bindegewebes (gibt beim Kochen Glutin oder Leim); Keratin der Haare, Elastin der Sehnen usw.

5. Histone und Protamine sind relativ sehr einfache Proteine. Histone hauptsächlich in den sog. Nncleoproteiden der Zellkerne, Protamine im Fischsperma. Letztere bestehen aus nur wenigen Baustoffeu, vor allem Arginin. Sie sind basischer Natur.

II. Zusammengesetzte Eiweißkörper (Proteide).

1. Phosphorproteide, vor allem das Casein der Milch. Säure, löslich in Alkali, unlöslich in Wasser. Ferner die Vitelline, z. B. des Eidotters. Phosphorhaltig.

2. Glykoproteide enthalten reichlich Glucosamin (§ 80), Eieralbumin, Mucin des Schleimes, Mucoide im Serum usw.

3. Nucleoproteide sind die wesentlichsten Bestandteile der Zellkerne. Bestehen aus einem Eiweißkern (häufig Histon) und den Nucleinsäuren, komplizierten Stoffen, die neben einer Zuckerphosphorsäure noch Purine, Adenin und Guanin (§ 76), sowie Pyrimidine (S. 138) enthalten.

4. Hämoglobin, der rote Farbstoff des Blutes, enthält ein Histon, das Globin, gebunden an einen eisenhaltigen Pyrrolkern (§ 83), das Hämochromogen. Nimmt Sauerstoff auf und geht in Oxyhämoglobin über, das den O_2 leicht wieder an die Gewebe abgibt (innere Oxydation). Näh. s. Grundriß der Biochemie.

III. Veränderte Eiweißkörper.

1. Acid- und Alkalialbuminate entstehen durch schwache Einwirkung von Säuren resp. Alkalien auf

Eiweiß. Unlöslich in Wasser und Salzlösungen, löslich in Alkalien resp. Säuren.

2. Koagulierte Eiweißstoffe durch Kochen der Lösungen; bei der Fibringerinnung des Blutes (Umwandlung des Fibrinogens).

3. Albumosen und Peptone entstehen aus den Eiweißstoffen durch Hydrolyse (z. B. bei der Pepsinverdauung im Magen). Die Albumosen, unter denen man wieder verschiedene Arten (Proto-, Hetero-, Deutero-Albumosen) unterscheidet, werden durch Ammoniumsulfat aus ihren Lösungen ausgeschieden, die Peptone nicht. Die Peptone bilden das Endprodukt der Magenverdauung der Eiweißstoffe. Albumosen und Peptone stellen nicht einheitliche chemische Verbindungen, sondern Gemische verschiedener Abbauprodukte dar. Körper mit den Reaktionen der Albumosen und Peptone sind in den sog. Polypeptiden von E. Fischer synthetisch erhalten worden. Einige dieser Polypeptide sind auch bei vorsichtiger Spaltung von Eiweißstoffen direkt aus ihnen erhalten worden. Durch die Fermente im Darm werden die Eiweißstoffe noch weiter verändert und gespalten; die Spaltprodukte werden resorbiert und im Organismus z. T. wieder zu Eiweiß regeneriert, z. T. abgebaut und der Stickstoff als Harnstoff ausgeschieden.

Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe.

Beim Erhitzen der Eiweißstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure oder bei der Verdauung mit Trypsin resp. Erepsin (s. u.) werden die Eiweißstoffe tiefgreifend gespalten. Man erhält so:

I. Aminosäuren.

Glykokoll (Aminoessigsäure).
Alanin (Aminopropionsäure).
Aminovaleriansäure (Valin).
Leucin und Isoleucin (Aminokapronsäure).

Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure).
Glutaminsäure (Aminoglutarsäure).

II. Diaminosäuren und ihre Derivate.

Lysin (Diaminokapronsäure).

Arginin, ein Derivat des Ornithins, Agmatin, Aminobutylenguanidin, aus Protaminen erhalten, vielleicht sekundär aus Arginin durch Abspaltung von CO_2.

III. Oxyaminosäuren resp. Thioaminosäuren.

Serin (Aminooxymilchsäure).
Cystein (Aminothiomilchsäure).

IV. Benzolderivate.

Phenylalanin.
Tyrosin (Oxyphenylalanin).

V. Andere ringhaltige Verbindungen.

α-Pyrrolidincarbonsäure (Prolin).
Oxyprolin.
Histidin (Imidazolaminopropionsäure, s. § 83).
Tryptophan (Indolaminopropionsäure, s. § 100).

Sämtliche Eiweißspaltprodukte (Glykokoll ausgenommen) sind optisch aktiv.

§ 103.

Toxine und Fermente.

Eine sehr große Bedeutung haben in neuerer Zeit Stoffe gewonnen, die den Eiweißstoffen nahe stehen, aber nicht Eiweißstoffe im engsten Sinne zu sein scheinen. Sie sind charakterisiert durch ihre merkwürdige, streng spezifische Wirksamkeit und ihre große Empfindlichkeit gegen äußere Einflüsse, besonders gegen Erwärmen.

Die Toxine sind Stoffe von unerhörter Giftigkeit für empfängliche Tiere, während sie auf andere gar nicht einwirken. Sie werden vor allem von einigen Bakterien erzeugt (Tetanus, Diphtherie usw.). 0,00002

Milligramm Tetanustoxin tötet eine Maus, während man einem Huhn die relativ tausendfache Menge ohne Schaden geben kann. Ihre Konstitution ist völlig unbekannt. Ähnliche Toxine sind die Schlangengifte, sowie die Gifte einiger Samen, so das Ricin des Ricinussamens und das Abrin des Jequiritysamens. Sie wirken zum großen Teil nur vom Blute aus, sind dagegen vom Munde aus harmlos. Besonders wichtig ist, daß man durch vorsichtige Einführung kleiner Mengen die Tiere gegen große Dosen desselben Giftes giftfest machen (immunisieren) kann und daß dann das Blut dieser Tiere spezifische Gegengifte (Antitoxine) enthält, die die Toxine unschädlich machen (Behring, Ehrlich, Calmette). Darauf beruht die Heilserumtherapie.

Die Fermente oder Enzyme sind Stoffe, die den Toxinen durch ihre Empfindlichkeit gegen Erwärmen und die strenge Spezifizität ihrer Wirkung nahe stehen. Doch ist die Art ihrer Wirkung eine ganz andere. Sie zeigen als Hauptwirkung die Fähigkeit, komplizierte Stoffe zu spalten und sie, gewöhnlich unter Wasseraufnahme (Hydrolyse), in einfachere Stoffe überzuführen. Sie sind z. T. Ausscheidungen (Sekrete) lebender Zellen, z. T. haften sie mehr oder minder fest der lebenden Zelle an (Endoenzyme). Doch ist der früher gemachte Unterschied zwischen den Fermenten, die fest an lebenden Zellen haften (geformte F.), und den „ungeformten" Fermenten oder Enzymen kein prinzipiell durchgreifender.

Die wichtigsten Fermente sind folgende:

I. Enzyme, die Eiweißkörper spalten (Proteasen).

1. Das Pepsin der Magendrüsen spaltet Eiweißstoffe in schwach saurer Lösung (Magensaft enthält 0,2 % HCl). Dabei entstehen Albumosen und Peptone.

2. Das Trypsin der Bauchspeicheldrüse spaltet in schwach alkalischer Lösung Eiweißstoffe in die tieferen Spaltungsprodukte (s. o.).

3. Das Papain der Papayafrüchte und die Fermente der „fleischfressenden Pflanzen“ wirken ähnlich. Auch im Darm niederer Tiere finden sich Verdauungsfermente, ebenso in keimenden Samen usw.

4. Peptasen sind Enzyme, welche eine Reihe von Polypeptiden in ihre Komponenten spalten. Sie greifen genuine Eiweißkörper nicht an, wohl aber Albumosen und Peptone. Peptasen finden sich vor allem in den Geweben aller Tiere und Pflanzen. Im Darmsaft der Säugetiere findet sich auch eine Peptase, das Erepsin.

5. Das Labenzym des Magens und einiger Pflanzen (Labpflanzen) bringt Milch zur Gerinnung, indem es das Casein in Paracasein und eine Albumose spaltet; ersteres fällt als Kalkverbindung aus.

6. Das Fibrinenzym des Blutes, das das Fibrinogen in den Faserstoff, Fibrin, umwandelt.

II. Fettspaltende Enzyme (Lipasen) im Magensaft, im Bauchspeichel, in einigen Samen und Pilzen. Spalten Fette in Glycerin und Fettsäure.

III. Auf Kohlehydrate wirkende Enzyme (Carbohydrasen).

1. Amylase (Diastase) spaltet Stärke in Maltose und Dextrin. Sie findet sich in vielen keimenden Samen, besonders im Malz, im Speichel, Blut, Darmsaft, Bauchspeichel und Organen aller höheren Tiere und in vielen niederen Tieren und Pflanzen.

2. Maltase spaltet Maltose in Traubenzucker. Findet sich in Blut und Darmsaft, sowie in der Hefe usw.

3. Invertase spaltet Rohrzucker in Glucose und Fruktose; findet sich in der Hefe, im Darmsaft und in Pflanzen.

4. Laktase spaltet Milchzucker in Glucose und Galaktose; findet sich im Darmsaft besonders junger Tiere; in einigen Hefen (Milchzuckerhefen, Kefirpilzen).

5. Cellulase spaltet Cellulose in Cellobiose;

findet sich in Bakterien und bei einigen wirbellosen Tieren.

6. Einige andere, die Inulin und andere Kohlehydrate (Hemicellulosen) spalten und danach besondere Namen erhalten haben.

IV. Glykosidspaltende Enzyme.

1. Emulsin spaltet das Amygdalin der bitteren Mandeln in Blausäure, Benzaldehyd und Traubenzucker, sowie einige andere Glykoside. In vielen Pflanzen, in einigen Pilzen. Es besteht aus mehreren nacheinander wirkenden Fermenten. Der Vorgang ist ziemlich kompliziert.

2. Myrosin spaltet das Sinigrin des schwarzen Senfsamens in saures schwefelsaures Kali, Zucker und Allylsenföl.

3. Indimulsin spaltet das Glykosid der Indigopflanze (Indican) in Indoxyl und Zucker.

4. Einige andere unwichtige: Gaultherase usw., die bestimmte Glykoside spalten.

Eigenartige Enzyme sind die Oxydasen tierischer und pflanzlicher Gewebe, die als Sauerstoffüberträger wirken und deshalb Oxydationswirkungen vollziehen. Wichtig sind die Purinoxydasen, welche die Spaltprodukte der Nucleoproteide, Adenin und Guanin, zu Harnsäure und Allantoin oxydieren. (Vgl. § 76.)

Das Enzym der Essigbildung aus Alkohol ist ebenfalls eine Art Oxydase.

Sehr fest an die lebende Zelle gebunden ist die Zymase Buchners, welche die alkoholische Gärung bewirkt. Sie ist nur durch Auspressung bei 200—300 Atmosphären Druck aus den zerriebenen Hefezellen zu gewinnen. Dasselbe Ferment bewirkt wahrscheinlich die Milchsäuregärung des Zuckers (vgl. § 80). Milchsäurebildende Enzyme sind in fast allen Bakterien enthalten und ebenfalls sehr fest gebunden. Es ist wahrscheinlich, daß solche Enzyme beim Umsatz des Zuckers auch im tierischen und pflanzlichen Organismus eine Rolle spielen.

Register.